

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1925-1926

N° 14

Contribution à l'étude du charbon végétal officinal

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 1^{er} Juillet 1926

PAR

PIERRE SURUN

PHARMACIEN

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
DELEPINE, *Professeur.*
DAMIENS, *Agrégé.*

IMPRIMERIE A. MORIZEAU

203, Rue d'Alésia

PARIS (14^e)

1926

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1925-1926

N° 14

Contribution à l'étude du charbon végétal officinal

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 1^{er} Juillet 1926

PAR

PIERRE SURUN

PHARMACIEN

JURY { MM. LEBEAU, *Président.*
DELÉPINE, *Professeur.*
DAMIENS, *Agrégé.*

IMPRIMERIE A. MORIZEAU

203, Rue d'Alésia

PARIS (14°)

1926

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, *Doyen*, O. ✱, ☼ I.
PERROT, *Assesseur*, O. ✱, ☼ I.
G. DURSENT, *Secrétaire*, ✱, ☼ I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, C. ✱, ☼ I. Botanique générale.
H. GAUTIER, O. ✱, ☼ I. Chimie minérale.
RADAIS, O. ✱, ☼ I. Cryptogamie et Microbiologie.
BEHAL, Membre de l'Institut, C. ✱, ☼ I. Chimie organique.
PERROT, O. ✱, ☼ I. Histoire naturelle des médicaments.
COUTIERE, ✱, ☼ I. Zoologie.
BERTHELOT, Membre de l'Institut, ☼ I. Physique.
GRIMBERT, ✱, ☼ I. Chimie biologique.
LEBEAU, O. ✱, ☼ I. Pharmacie chimique.
DELÉPINE, O. ✱, ☼ I. Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, ✱, ☼ I. Toxicologie.
BOUGAULT, ✱, ☼ I. Chimie analytique.
GORIS, ✱, ☼ I. Pharmacie galénique.

Doyens honoraires: MM. GUIGNARD, C. ✱, ☼ I. et H. GAUTIER, O. ✱, ☼ I.

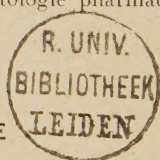
Professeurs honoraires: MM. MOUREU, G. O. ✱, ☼ I. et A. VILLIERS, ✱, ☼ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. TASSILLY, ✱, ☼ I. Minéralogie.
MARC HONNORAT, ✱, ☼ I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, ✱, ☼ I. Cryptogamie.
GUERIN, ✱, ☼ I. Botanique.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, ✱, ☼ I.	MM. TASSILLY, ✱, ☼ I.	MM. LAUNOY, ✱, ☼ I.
DAMIENS, ☼ I.	GUÉRIN, ✱, ☼ I.	HÉRISSEY, ✱, ☼ I.
	LUTZ, ✱, ☼ I.	



CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ✱, ☼ I. Chimie générale.
COUSIN, ✱, ☼ I. Chimie analytique.
SOUEGES, ☼ I. Micrographie.
LEROUX, ☼ I. Physique.
DEVAL, ☼ I. Microbiologie.
FRANÇOIS, ✱, ☼ I. Travaux généraux de 4^e année.

Bibliothécaire en Chef: M. BEAULIEUX, ☼ I.

A MON MAÎTRE,
M. le Professeur P. LÉBEAU

Professeur de Pharmacie Chimique
à la faculté de Pharmacie de Paris
Officier de la Légion d'honneur

Temoignage de respectueuse reconnaissance.

A LA MEMOIRE DE MON GRAND-PERE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553022_0068

INTRODUCTION

Cette étude, concernant le charbon végétal officinal, nous a été confiée par M. le Professeur Lebeau, afin d'apporter des indications utiles sur les propriétés adsorbantes que pourrait posséder un tel charbon type, en tenant compte des progrès actuellement réalisés industriellement dans la fabrication des charbons dits actifs.

La préparation du charbon végétal officinal inscrite à la Pharmacopée française de 1884 est la suivante : « Introduisez des fragments de bois non résineux dans un creuset en terre de capacité suffisante. Comblez les intervalles qu'ils laissent entre eux avec de la poudre de charbon ordinaire et ajoutez même assez de cette substance pour former une couche de deux ou trois centimètres au-dessus de l'extrémité supérieure des fragments de bois. Lutez le couvercle au creuset, chauffez graduellement jusqu'au rouge et maintenez cette température pendant une heure environ. Laissez alors refroidir le creuset; extrayez-en les fragments de bois carbonisés, débarrassez-les, à l'aide d'une brosse légère, de la poussière charbonneuse qui les recouvre et enfermez-les dans un flacon bouché. »

Au Codex de 1908 ne figure plus de préparation, il est seulement spécifié que : « Le charbon végétal, destiné aux usages pharmaceutiques, doit être préparé avec des fragments de bois non résineux. » Il y est défini comme une matière solide présentant des traces de l'organisation du bois qui l'a fourni. Au point de vue du pouvoir absorbant, il y est indiqué que le charbon végétal peut absorber un grand nombre de gaz, en proportion plus ou moins considérable

et qu'en particulier il est capable d'absorber jusqu'à 12 % de vapeur d'eau lorsqu'il est exposé à l'air humide.

Ce sont là les seuls caractères donnés à ce sujet et aucun essai quantitatif d'absorption ne figure à la Pharmacopée.

Les recherches effectuées sur cette question, dans ces dernières années, ont établi que les propriétés absorbantes des charbons végétaux varient sous l'influence de nombreux facteurs : nature des bois employés, modes d'imprégnation, conditions et température de chauffe. L'opinion encore assez généralement admise est que les bois durs tels que le buis, le chêne, l'ébène fournissent des charbons denses, doués d'un pouvoir absorbant plus considérable que celui des charbons plus légers obtenus avec les bois tendres tels que le fusain ou le saule, etc... Cette affirmation ne paraît plus répondre à la réalité des faits.

Notre étude a pour objet l'adsorption des substances, en solution aqueuse, par les charbons végétaux en choisissant comme terme de comparaison le noir animal lavé officinal.

Nous commencerons par résumer rapidement les principaux travaux se rapportant particulièrement à ce sujet.

C'est en 1788 que Loewitz (1) a signalé, le premier, le pouvoir décolorant des charbons végétaux et, en 1811, Figuier (2) indique que l'action du charbon d'os est plus rapide et plus puissante. C'est à Derosne (3), Payen (4) et Bussy (5) que l'on doit l'emploi du charbon animal pour la décoloration des sucres. Parmi les nombreux travaux publiés sur la nature, la composition, les propriétés et le pouvoir décolorant des charbons amorphes, nous rappellerons ceux de H. Pellet (6), Dupouy (7), Heintz (8), Weppen (9), Wal-

(1) LOEWITZ, *J. Chem. Ph.* Crell : 10, p. 36 et 131, 1788.

(2) FIGUIER, *Bull. Soc. Sc. et Belles Lettres de Montpellier*, 27 déc. 1810.

(3) DEROSNE, *Traité sur le Sucre Européen*, 1812.

(4) PAYEN, *Ann. Ch. Ph.* (2) : 21, p. 215, 1822.

(5) BUSSY, *J. Pharm. Ch.* : 8, p. 252, 1822.

(6) H. PELLET, *Ann. Chim. Phys.* (5), t. 20, p. 89, 1880.

(7) DUPOUY, *Pharm. Central. Hal.*, t. 58, p. 705, 1897.

(8) HEINTZ, *Ann. Chem. et Pharm. Lieb.*, t. 187, p. 127, 1877.

(9) WEPPEM, *Ann. Chem. et Pharm. Lieb.*, t. 55, p. 241 et t. 59, p. 357.

khoff (10), Schwarz (11), Stammer (12), Anton (13), Schmidt (14).

Ces premières recherches ont principalement porté sur le charbon animal et sur le charbon de sang qui étaient considérés, à juste titre d'ailleurs, comme ayant un pouvoir adsorbant bien plus considérable que le charbon végétal.

C'est pour cette raison qu'en 1906 Freundlich (15), en vue d'établir les règles qui guident les phénomènes d'adsorption, emploie le charbon animal et le charbon de sang de Merck. Il déduit de ses expériences que les lois d'adsorption peuvent être représentées par la relation suivante :

$$x/m = \beta c^{\frac{1}{p}}$$

dans laquelle m est le poids de charbon, x la quantité fixée pour ce poids, x/m étant par suite la quantité de substance adsorbée par gramme de charbon, c la concentration finale dans le dissolvant, β et $1/p$ deux constantes.

On voit que cette formule se rapproche de celle régissant les lois de Henry, mais ici $1/p$ est toujours plus petit que l'unité. L'adsorption sera d'autant plus importante que la valeur de β sera plus grande et celle de $1/p$ plus petite; au contraire, si $1/p$ est égal à 1, le phénomène d'adsorption devient le cas d'une dissolution simple.

Vers la même époque et dans un ordre d'idées différent, on peut citer les recherches de Rosenthaler et Turk (16) qui comparent le pouvoir adsorbant de différentes sortes de charbons animaux et végétaux vis-à-vis de diverses substances

(10) WALKHOFF, *Dingl. Polyt. Journal*, t. 161, p. 380.

(11) SCHWARZ, *Dingl. Polyt. Journal*, t. 161, p. 136.

(12) STAMMER, *Lehrbuch der Zuckerfabrick, Braunschweig*, p. 502, 1874.

(13) ANTON, *Dingl. Polyt. journal*, t. 213, p. 159.

(14) SCHMIDT, *Zeit. für Phys. Chem.*, t. 15, p. 56, 1894.

(15) FREUNDLICH, *Zeit. Phys. Chem.*, t. 57, p. 385, 1906.

(16) ROSENTHALER et TURK, *Arch. de Pharm.*, t. 244, p. 517, 1906.

extraites des plantes (alcaloïdes, glucosides, tanin). Le tableau suivant donne une idée des nombreux résultats qu'ils ont obtenus :

Adsorption de la codéine et du tanin.

2 gr. 50 de charbon sont agités avec 50 cc. d'une solution à 1/100 et maintenus à reflux au B.M. soit 5 minutes, soit 1 heure.

VARIÉTÉS DE CHARBON	CENDRES %	CODÉINE		TANIN
		POURCENTAGE D'ADSORPTION		POURCENTAGE D'ADSORPTION
		après 5 m.	après 1 h.	après 1 h.
Charbon animal.....	7,70	99,4	99,9	97,8
Charbon de viande...	9,35	95,6	99,3	98,7
Charbon végétal.....	19,5	57,3	67	84,1
Charbon de sang.....	7,1		3,8	14,3
Charbon de tilleul....	3		0,3	6,7
Charbon d'éponge....	25,4		6,3	12,2

Les différences observées dans l'adsorption de la codéine et du tanin se reproduisent pour les autres substances étudiées. Les auteurs ont, en outre, effectué d'autres déterminations en faisant varier les proportions de charbon, la durée d'ébullition, en employant des mélanges de deux dissolvants, etc...

De leurs travaux, on peut conclure que :

1° Les charbons examinés peuvent être classés d'après leur pouvoir adsorbant en deux groupes : l'un nettement

adsorbant, l'ordre d'adsorption restant le suivant dans tous les cas : noir animal pur (charbon d'os) > = charbon de viande > charbon végétal, l'autre peu adsorbant, le classement se faisant ainsi : charbon d'éponge > charbon de sang > charbon de tilleul.

2° Pour un même charbon et une même substance, le pouvoir adsorbant dépend du dissolvant employé, mais l'ordre de classement des charbons reste le même. Les dissolvants favorisant l'adsorption peuvent être rangés ainsi : eau > alcool = > éther acétique > acétone > chloroforme.

3° Il semble exister une relation entre le poids moléculaire des corps et la façon dont ils sont adsorbés, l'adsorption étant d'autant plus grande que le poids moléculaire est plus élevé, fait qui serait susceptible, d'après ces auteurs, d'expliquer pourquoi les matières colorantes sont en général fixées en si grande quantité.

L'année suivante, Glassner et Suida (17) constatent que le pouvoir adsorbant des charbons végétaux, qui fournissent peu de cendres et ne renferment pas d'azote, est très faible. Au contraire, les charbons azotés tels que le noir animal sont doués d'un grand pouvoir adsorbant qui ne dépend pas de la nature des cendres, ni de leur état de division, mais uniquement de leur teneur en azote. Ils pensent ainsi que le pouvoir du noir animal tient à la présence de substances renfermant le groupement $C \equiv N$, dont on connaît l'importance pour la fixation des colorants par les fibres textiles.

Par contre, en 1909, Pelet et Mazzoli (18) déterminent la teneur en azote de quelques charbons afin de se rendre compte s'il existe une relation entre ce pourcentage en azote et le pouvoir adsorbant. Le tableau ci-dessous donne pour quelques charbons d'origine assez bien définie, la quantité en grammes d'une matière colorante acide (Ponceau cristallisé) et d'une matière colorante basique (Bleu de méthylène) fixée par 100 grammes de chacun de ces charbons secs.

(17) GLASSNER et SUIDA, *Ann. Chem.*, t. 357, p. 90, 10, 1907.

(18) PELET et MAZZOLI, *B. S. C.*, t. 5, p. 1011, 1909.

Adsorption du Bleu de Méthylène et du Ponceau.

0 gr. 25 de charbon ont été agités jusqu'à saturation avec 100 cc. d'une solution aqueuse 8N/1000 de matière colorante (soit 2 gr. 556 de Bleu de Méthylène par litre, soit 2 gr. 008 de Ponceau par litre).

DÉSIGNATION ET MARQUE DES CHARBONS	EAU %	MAT. ORG. %	CEN- DRES %	AZ POUR 100 GR. DE PRODUIT SEC	Gr. adsorbés par 100 gr. de charbon sec	
					Bleu de Méthylène	Ponceau
Charbon de sang pur M	24,52	68,43	7,05	0,848	57,6	51,00
Charbon de sang H...	4,05	32,17	63,78	1,983	3,6	3,61
Charbon de sang K...	7,87	81,20	10,93		2,8	4,01
Charbon d'os cru granulé B.....	4,66	10,80	84,60		4,8	3,01
Charbon d'os cru pulvérisé B.....	4,50	18,66	76,64		4,08	5,32
Charbon d'os K.....	14,83	68,28	16,89	5,34	13,80	8,23
Charbon d'os humide I, K.....	44 90	45,10	10,00	5,84	30,67	18,45
Charbon d'os humide II, K.....	43,88	58,17	7,95		30,4	19,67
Charbon animal dép. H	5 30	46,40	58,30		4,08	3,61
Charbon animal pur H	5,37	85,12	9,51		8,02	8,15
Charbon animal pur M	6,64	84,46	8,90	1,11	41,36	39,35
Charbon de bois.....	4,70	90,49	4,81		1,53	2,03
Charbon décolor. Stassfurt RT.....	11,88	73,47	14,65	0,676	52,14	39,11
Charbon décolor. Stassfurt ETB.....	13 20	79,62	7,18	0,829	45,60	45,53
Charbon décolor. Stassfurt ET.....	5,14	85,39	9,47	3,31	53,16	43,37

*N.-B. — Les charbons de Stassfurt sont des variétés nouvelles préparées par la Stassfurter Chemische Fabrik. Ce sont des résidus de fabrication d'origine non animale dont le procédé de fabrication est tenu secret.

Les auteurs en déduisent que la valeur décolorante est très variable suivant les origines des charbons et leur mode de fabrication; elle n'est pas davantage en rapport avec leur teneur en azote. Ils émettent l'hypothèse qu'en tout cas l'azote contenu dans les charbons décolorants ne s'y trouve pas sous une forme chimiquement active, telle que NH_2 ou $\text{C}\equiv\text{N}$ ou autres groupements qui joueraient un rôle dans l'adsorption.

Parmi tous les produits essayés, le charbon de sang pur et le charbon animal pur de Merck se sont toujours montrés d'un haut pouvoir adsorbant et toujours égaux à eux-mêmes dans les expériences d'adsorption faites par tous les auteurs précédemment cités. On constate, en outre, que le charbon de bois est particulièrement mauvais, fait qui est confirmé en 1909 par Justin Mueller (19) dans un mémoire où il étudie l'adsorption comparative du charbon de sang, du charbon de bois et de la laine vis-à-vis d'une série de matières colorantes.

Donc, jusqu'à cette époque, le charbon d'origine animale est considéré, à juste titre d'ailleurs, comme nettement supérieur au charbon de bois.

C'est alors que, vers 1910, apparaît un charbon pulvérulent doué d'un haut pouvoir décolorant. Il est fabriqué à Stockerau (Autriche) par Ujely et Cie, et lancé sur le marché sous le nom de « Sponite » ou « Eponite ». Après avoir fait l'analyse de ce produit dont la fabrication est secrète, Landvirstchaft (20) conclut que c'est un charbon d'origine végétale, doué de propriétés décolorantes et adsorbantes de matières organiques vraiment remarquables. Dès lors, la question de la substitution du noir végétal, à haut pouvoir décolorant, au noir animal, est de nouveau agitée.

C'est à partir de cette époque que l'on voit apparaître dans le commerce un certain nombre de charbons adsorbants végétaux vendus sous les noms les plus divers : norite, éponite, etc...

Plus tard, des recherches scientifiques ayant pour but la fabrication de charbons végétaux à pouvoir adsorbant élevé

(19) Justin MUELLER, *B. S. C.*, t. 5, p. 472, 1909.

(20) LANDVIRSTCHAFT, *Ost. Ung., Zeits. Zuck. Ind.*, Fasc. 5, 1910,

sont poursuivies, surtout à la suite de leur usage au cours de la guerre comme moyen de protection contre les gaz toxiques. Elles mettent en évidence les conditions à réaliser (température de chauffe, imprégnation) pour augmenter la valeur des charbons.

Certains auteurs étudient plus spécialement l'influence de la température. Ainsi Philip, en collaboration avec Dunnill et Workmann (21), expérimentant sur des charbons de peuplier, de saule et de buis, estime que le pouvoir adsorbant du charbon de bois est augmenté en prolongeant, pour une température donnée, la durée de calcination de 2 heures à 5 heures.

Continuant ces recherches, Philip et Jarman (22) étudient la variation du pouvoir adsorbant en fonction de la température de chauffe pour une durée de carbonisation constante. Ils concluent de leurs expériences que la température optimale, pour la production d'un charbon activé par la chaleur, varie avec la nature de la substance à adsorber et qu'en général on accroît la valeur d'un charbon en facilitant l'accès de l'air durant la carbonisation aux températures élevées.

D'autres chercheurs montrent l'importance que présente l'imprégnation préalable des substances à carboniser : Firth (23) obtient une augmentation du pouvoir adsorbant en calcinant du charbon de saccharose après mélange intime avec une solution aqueuse de chlorure de zinc ou avec une suspension minérale de Kieselguhr.

La même année, Ruff (24) utilisant différentes sortes de charbons préparés avec du papier filtre, de la noix de coco, du bois d'aulne, montre que l'imprégnation préalable par des solutions acides, alcalines ou salines a une grande influence sur le pouvoir adsorbant des charbons ainsi préparés.

Les méthodes indiquées ci-dessus, ainsi que de nombreux procédés secrets, ont permis d'obtenir des charbons végétaux à pouvoir adsorbant élevé, dont le type commercial est surtout représenté par la norite; ces substances ont été utilisées

(21) PHILIP, DUNNILL et WORKMANN, *Chem. Soc.*, t. 117, p. 362, 1920.

(22) PHILIP et JARMAN, *Chemistry*, t. 28, p. 346, 4, 1924.

(23) FIRTH, *J. Soc. Chem. Ind.*, t. 42, p. 242, 6, 1923.

(24) RUFF, *Koll. Zeit.*, t. 32, p. 225, 1923.

en vue de nouvelles recherches scientifiques sur l'adsorption. C'est ainsi que l'étude de l'adsorption de plusieurs substances dissoutes dans une même solution, effectuée par Bock (25) en utilisant la norite comme substance adsorbante, conduit cet auteur aux conclusions déjà établies antérieurement par Freundlich et Masius (26) dans des recherches semblables faites avec le charbon de sang, à savoir que chacune des substances est adsorbée en quantité moindre que si elle est seule en solution.

Des expériences analogues, poursuivies par Yajnik et Tana Chand Rana (27) avec diverses variétés de charbons (charbon animal, charbon d'acacia, charbon de mûrier), mettent en évidence les faits suivants :

1° Pour un seul sel en solution, le rapport de la quantité fixée sur l'adsorbant à celle existant primitivement dans la solution est d'autant plus grand que la concentration de la solution est plus faible et que la température du dissolvant est plus élevée.

2° Pour un mélange de sels en solution, l'adsorption ne suit pas de règles générales et l'on ne peut prévoir *a priori* quel effet produira l'addition d'une substance étrangère sur l'adsorption d'une autre substance.

En utilisant du charbon de bouleau, Pickles (28) constate dans le cas des solutions de sels halogénés alcalins que les concentrations finales observées après action des charbons sont plus importantes que celles des liqueurs primitives. Ce phénomène, désigné sous le nom d'adsorption négative, avait déjà été signalé avec le noir animal et le charbon de sang par Haegglund (29), par Von Estrup (30), par Oryng (31) et par Williams (32).

Comparant la norite au charbon de sang pur de Merck, utilisé antérieurement par Freundlich, Kruyt et Van

(25) BOCK, *Ann. Chem. Soc.*, t. 42, p. 1564, 1920.

(26) FREUNDLICH et MASIOUS, *Festschrift van Bemmelen*, 88, 101, juin 1910.

(27) YAJNIK et TANA CHAND RANA, *Chemistry*, t. 48, p. 267, 3, 1924.

(28) PICKLES, *Chem. Soc.*, t. 119, p. 1278, 8, 1921.

(29) HAEGGLUND, *Ztsch-f.-physiol.*, t. 64, p. 294, 1910.

(30) VON ESTRUP, *Centralblatt*, t. 44, p. 2008, 1912.

(31) ORYNG, *Koll. Ztsch.*, t. 13, p. 14, 1913.

(32) WILLIAMS, *Electroch-Ztsch*, t. 21, p. 177, 1914.

Duin (33) montrent que la norite fournit des isothermes d'adsorption aussi réguliers que le charbon de sang, mais qu'elle a un pouvoir adsorbant inférieur à celui-ci.

Fromageot et Wurmser (34) emploient un charbon spécial préparé par Ed. Urbain et déterminent l'adsorption des acides organiques par ce charbon. Ils concluent que celle-ci augmente avec le nombre des groupements carboxyles contenus dans leur molécule.

A un autre point de vue, des recherches ont été entreprises dans le but d'estimer le pouvoir adsorbant des charbons; cette estimation fait l'objet, dès 1914, d'un décret du Ministère de l'Intérieur en Autriche (35). Ce décret exige que le charbon animal, destiné aux usages médicaux, réponde à l'essai suivant : 0 gr. 10 de charbon desséché à 120°, finement pulvérisé, doivent décolorer, en une minute, au moins 20 cc. de solution de bleu de méthylène à 1,5 pour 1.000, par simple agitation dans un flacon bouché.

En 1916, Joachimoglu (36) donne le procédé suivant : 0 gr. 10 d'un charbon employé en thérapeutique doivent décolorer 10 cc. de solution d'iode N/10. Dans les échantillons qu'il examine, la puissance d'adsorption vis-à-vis de l'iode est toujours parallèle à celle qui existe vis-à-vis du bleu de méthylène.

Sur cette même question, les recherches de Bain (37), confirmant d'ailleurs celles de Davis (38), montrent que cette estimation du charbon par l'adsorption de l'iode ne peut être considérée comme une méthode exacte. En effet, expérimentant sur de l'iode en solution dans le toluène, le benzène et le tétrachlorure de carbone, en présence de charbon de bois, de sang et de sucre, cet auteur constate qu'il se produit d'abord une rapide condensation superficielle suivie d'une diffusion lente de l'iode à l'intérieur du charbon si bien que la formule de Freundlich n'est plus applicable.

(33) KRUYT et VAN DUIN, *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. 39, p. 679, 1920.

(34) FROMAGEOT et WURMSER, *C. R.*, t. 179, p. 972, 1924.

(35) UBER TIERKHOLE, *Schw. Apoth. Ztg.* L. III, p. 80, 1915.

(36) JOACHIMOGLU, *Biochem. Zeitschrift*, t. 77, p. 1, 1916.

(37) BAIN, *Trans. Faraday Soc.*, t. 14, p. 202, 1919.

(38) DAVIS, *J. Chem. Soc. London*, t. 91, p. 1666, 1907.

Pour cette même raison, Kolthoff (39) (40), rejette l'iode comme substance étalon. Il compare le pouvoir adsorbant du charbon de sang, du charbon végétal, du charbon officinal, du bactanat et de la norité vis-à-vis de solutions d'iode, de phénol, de bichlorure de mercure, de cyanure de mercure, d'acide arsénieux, de sulfate de cuivre, d'acide salicylique, de bleu de méthylène, de ponceau cristallisé, de morphine et de quinine. Il constate que le pouvoir adsorbant d'un charbon vis-à-vis de tous ces composés peut être déduit du pouvoir adsorbant pour un corps choisi. Après avoir éliminé l'iode qui ne suit pas la règle de Freundlich, il ne conseille ni les matières colorantes dont la pureté est trop incertaine, ni les alcaloïdes qui sont adsorbés en trop petite quantité pour donner des résultats de comparaison appréciable. Il conclut en estimant que les meilleures substances pouvant servir d'étalon sont le bichlorure de mercure, le cyanure de mercure et le phénol. A son avis, il suffirait d'exiger qu'un gramme de charbon officinal, agité avec 100 cc. de solution N/10 de la substance choisie en adsorbe au moins une quantité déterminée.

Indépendamment des recherches de Kolthoff et sans expliquer la raison de son choix, Koenig (41), en 1923, demande qu'un essai d'adsorption au bleu de méthylène et à l'iode soit inscrit à la Pharmacopée allemande pour définir le charbon médicinal.

D'après ce rapide exposé, nous constatons que les recherches effectuées depuis plus d'un siècle ont principalement porté sur les charbons d'origine animale, ces charbons ayant été pendant longtemps considérés comme doués d'un pouvoir adsorbant bien plus considérable que celui des charbons végétaux. De nouvelles méthodes de préparation, basées sur l'imprégnation des bois avant la chauffe et sur leur carbonisation à des températures convenables permettant d'obtenir aujourd'hui des charbons végétaux très actifs, il nous paraît que l'essai imposé à la Pharmacopée pour le charbon végétal officinal est notoirement insuffisant et qu'il est indis-

(39) KOLTHOFF, *Pharm. Weekblad*, t. 56, p. 207, 1919.

(40) KOLTHOFF, *Pharm. Weekblad*, t. 58, p. 630, 1921.

(41) KOENIG, *Pharm. Zentralhalle*, t. 64, p. 205, 10, 1923.

pensable d'exiger de celui-ci un pouvoir adsorbant au moins égal à celui d'un charbon animal purifié officinal.

Dans le travail que nous avons effectué, nous nous sommes efforcés de combler cette lacune en cherchant une méthode rapide et pratique permettant de juger la valeur d'un charbon.

L'ensemble des recherches que nous avons poursuivies au cours de notre étude est groupé dans les quatre chapitres suivants :

CHAPITRE I. — Influence de la granulation sur l'adsorption en fonction du temps :

1° Vis-à-vis des matières colorantes;

2° Vis-à-vis des substances les plus diverses en solution aqueuse.

CHAPITRE II. — Recherche des substances les plus particulièrement fixées par un charbon activé choisi comme type.

CHAPITRE III. — Détermination du pouvoir adsorbant des charbons végétaux officinaux, vendus dans le commerce, et de divers charbons activés vis-à-vis des substances choisies et leur comparaison avec le charbon animal purifié officinal, pris comme type. Vérification de la loi de Freundlich.

CHAPITRE IV. — Possibilité d'évaluer le pouvoir adsorbant des charbons en recherchant la quantité nécessaire pour obtenir une adsorption sensiblement totale des substances en solution.

Cette étude a été exécutée au Laboratoire de Pharmacie Chimique de la Faculté de Pharmacie de Paris, sous la direction de M. le Professeur P. Lebeau.

Nous exprimons ici au Maître qui voulut bien guider nos recherches et nous honorer de ses conseils, nos sentiments de respectueuse reconnaissance.

C'est avec la plus vive gratitude que nous remercions aussi M. Courtois, chef du Laboratoire de Pharmacie Chimique, qui n'a cessé de nous faire bénéficier de ses connaissances approfondies sur la question des charbons actifs et qui nous a toujours prodigué les encouragements amicaux et les avis précieux qui, seuls, nous ont permis d'accomplir ce travail.

Désignation des charbons employés.

Dans ce paragraphe, nous indiquerons la nature des charbons que nous avons employés et nous leur attribuerons une fois pour toutes un symbole : lettre ou chiffre, pour les mentionner au cours de l'exposé de notre étude.

Tous, sauf un échantillon de noir animal lavé officinal pris comme type de comparaison, sont des charbons végétaux soit livrés par le commerce comme officinaux, soit industriels, soit préparés au laboratoire de Pharmacie Chimique de la Faculté de Pharmacie de Paris. Les produits trouvés dans le commerce sont représentés par des lettres, ceux obtenus au Laboratoire par des chiffres. Pour ces différents charbons, nous avons déterminé l'humidité initiale et la teneur en cendres rapportée au poids de charbon sec.

Dénominations conventionnelles	Désignation des échantillons	Pourcentage de l'humidité initiale à 100°	Pourcentage des cendres
--------------------------------	------------------------------	---	-------------------------

Charbons préparés au laboratoire.

Charbon I	Charbon de conifère activé par imprégnation au chlorure de zinc.....	sec	1,6
— II	Charbon de conifère activé par imprégnation à l'acide phosphorique.....	—	2,6
— III	Charbon de conifère activé par imprégnation à l'acide sulfurique.....	—	2,2
— IV	Charbon végétal activé par la chaleur..	—	2,
— V	Charbon végétal activé par la chaleur, autre échantillon.....	—	2,3

Charbons commerciaux.

Charbon A	Charbon végétal vendu comme officinal.	5,4	5,7
— B	Charbon végétal vendu comme officinal, autre échantillon.....	5,1	3,55
— C	Charbon végétal vendu comme officinal, autre échantillon.....	6,5	4,5
— D	Charbon végétal vendu comme officinal, autre échantillon.....	6,2	15,9
— E	Charbon spécialisé pharmaceutique....	28,2	3,6
— F	Charbon activé commercial.....	5,1	3,14
— G	Charbon de coco, américain.....	15,1	3,1
— H	Charbon animal purifié officinal.....	12,9	6,43

Ces charbons ont toujours été utilisés tels quels sans lessivage préalable aux acides, sauf dans les cas où la réaction alcaline des cendres intervenait, par suite de combinaisons chimiques, pour gêner les déterminations poursuivies.

CHAPITRE I

INFLUENCE DE LA GRANULATION SUR L'ADSORPTION EN FONCTION DU TEMPS

Nous nous sommes efforcés de déterminer les conditions dans lesquelles il est nécessaire d'opérer pour obtenir la saturation totale d'un charbon quand on le soumet à l'agitation au sein de solutions aqueuses de substances les plus variées. Pour cela, nous avons choisi arbitrairement le charbon I, doué d'un pouvoir adsorbant élevé, et nous l'avons amené à des états de division différents, depuis la poudre grossière correspondant au tamisage : 6-9 (désignation ancienne : 16-25), jusqu'à la poudre très fine passant au tamis 45 (désignation ancienne : 120).

Nous avons alors déterminé la variation de l'adsorption suivant le degré de finesse de ce charbon et suivant la durée du temps de l'agitation.

Nos expériences ont porté sur les matières colorantes, d'une part, et sur des solutions aqueuses des substances les plus diverses, d'autre part.

1° MATIÈRES COLORANTES.

Ainsi que nous venons de le constater dans notre bibliographie, la matière colorante la plus utilisée dans ce genre d'essais est le bleu de méthylène qui a, en effet, été souvent préconisé comme moyen d'estimation du pouvoir adsorbant des charbons.

La formule du bleu de méthylène étant $C^{16}H^{18}N^3ClS$, son poids moléculaire est 319,5. Nous l'avons employé en solution aqueuse à 2N/1000, c'est-à-dire contenant 0 gr. 639 par litre.

Tous nos essais ont été effectués en soumettant à l'agitateur mécanique un flacon bouché émeri de 125 cc. contenant 0 gr. 10 de charbon sec et 100 cc. de solution de bleu de méthylène.

La quantité de matière colorante fixée par le charbon a été déterminée par dosage colorimétrique, au moyen du colorimètre de Duboscq (cette méthode étant exacte à environ 2 % près).

Le tableau I nous donne ci-dessous les résultats obtenus avec la granulation < 45.

TABEAU I

0 gr. 10 de charbon I, sec, passé au tamis 45, ont été agités mécaniquement avec 100 cc. de solution de Bleu de Méthylène à 2N/1000.

DURÉE DE L'AGITATION	DÉCOLORATION % DE LA SOLUTION INITIALE	QUANTITÉ EN MGR. FIXÉE PAR GRAMME DE CHARBON SEC
5 minutes	50 %	319 mgr. 5
10 —	52 %	332 mgr. 2
15 —	53,8 %	343 mgr. 7
30 —	55,4 %	354 mgr.
1 heure	58,4 %	373 mgr. 1
2 —	61 %	389 mgr. 7
4 —	63,3 %	404 mgr. 4
6 —	66,3 %	423 mgr. 6
8 —	67,2 %	429 mgr. 4
12 —	68 %	434 mgr. 5
16 —	68,8 %	439 mgr. 6
20 —	70 %	447 mgr. 3
24 —	70 %	447 mgr. 3
26 —	70 %	447 mgr. 3

Nous n'avons pas poursuivi nos expériences plus avant, nous étant rendu compte très rapidement que l'emploi du bleu de méthylène ne permettait pas d'examen colorimétriques rigoureusement exacts, étant donné que l'action décolorante des charbons produit une altération de la coloration bleue avec virage plus ou moins accentué tirant sur le vert, surtout dans le cas des décolorations très poussées.

Aussi, dans ce genre de déterminations, nous avons utilisé le ponceau cristallisé dont la coloration des solutions, après l'action des charbons, reste toujours comparable à celle d'une solution type.

La formule du ponceau cristallisé étant $C^{20}H^{12}O^7N^2S^2Na^2$, son poids moléculaire est 502. Nous l'avons employé en solution aqueuse à 2N/1.000, c'est-à-dire contenant 0 gr. 502 par litre.

Nous rassemblons dans le tableau II les résultats obtenus en fonction du temps, avec les différentes granulations du charbon I correspondant aux tamisages : 6-9, 9-15, 15-22, 22-30, 30-37, 37-45 et < 45.

TABLEAU II

o gr. 10 de charbon I, sec, ont été agités mécaniquement

DURÉE DE L'AGITA- TION	GRANULATION < 45			45 < GRANULATION < 37			37 < GRANULATION		
	DÉCOLORA- TION % DE LA SOLUTION INITIALE	POIDS EN MGR. FIXÉ PAR GR. DE CHAR- BON SEC		DÉCOLORA- TION % DE LA SOLUTION INITIALE	POIDS EN MGR. FIXÉ PAR GR. DE CHAR- BON SEC		DÉCOLORA- TION % DE LA SOLUTION INITIALE	POIDS EN MGR. FIXÉ PAR GR. DE CHAR- BON SEC	
5 minutes	40 %	201,5		33,7 %	169,4		26,6 %	13	
10 —	45 »	225,9		41,1 »	206,4		35,1 »	17	
15 —	49,1 »	246,6		43,2 »	216,8		37,7 »	18	
30 —	52,5 »	263,8		47,6 »	239		43,2 »	21	
1 heure	59 »	296,3		50,5 »	253,9		46,6 »	23	
2 —	64,3 »	323		57,8 »	290,5		52,5 »	26	
3 —	65,9 »	331,1		60,2 »	302,2		55,9 »	28	
4 —	68,1 »	342		64,4 »	323,4		62,1 »	31	
6 —	69,9 »	351		67,6 »	339,7		65,7 »	32	
8 —	70,8 »	355,5		69,9 »	351		67,9 »	34	
10 —	71,55 »	359,1		70,8 »	355,5		68,5 »	34	
13 —	72 »	364,4							
15 —				72 »	361,4		70,8 »	35	
17 —	73,3 »	368,2							
18 —									
20 —	74,1 »	372,2		73 »	366,4				
24 —	»	»		74,07 »	371,8		72,3 »	36	
27 —	»	»		»	»		73,4 »	36	
30 —	»	»		»	»		74 »	37	
34 —	»	»		»	»		»	»	
45 —	»	»		»	»		»	»	
54 —	»	»		»	»		»	»	
64 —	»	»		»	»		»	»	
73 —	»	»		»	»		»	»	
84 —	»	»		»	»		»	»	
90 —	»	»		»	»		»	»	
97 —	»	»		»	»		»	»	
117 —	»	»		»	»		»	»	
130 —	»	»		»	»		»	»	
175 —	»	»		»	»		»	»	
190 —	»	»		»	»		»	»	
215 —	»	»		»	»		»	»	

TABLEAU II

100 cc. de solution de Ponceau cristallisé à 2N/1000.

GRANULATION < 22,22 < GRANULATION < 15 | 15 < GRANULATION < 9,9 < GRANULATION < 6

POIDS EN MGR. FIXÉ PAR GR. DE CHAR- BON SEC	DÉCOLORA- TION % DE LA SOLUTION INITIALE	POIDS EN MGR. FIXÉ PAR GR. DE CHAR- BON SEC	DÉCOLORA- TION % DE LA SOLUTION INITIALE	POIDS EN MGR. FIXÉ PAR GR. DE CHAR- BON SEC	DÉCOLORA- TION % DE LA SOLUTION INITIALE	POIDS EN MGR. FIXÉ PAR GR. DE CHAR- BON SEC
48,7						
109,7	9,7 %	48,7				
138,25	19,7 %	98,9				
146,8	21,8 %	109,7	6,7 %	33,8	3,5 %	17,6
169,4	29,2 %	146,8	12,4 %	62,3	9,7 %	48,7
			17,4 %	87,6	17,4 %	87,6
249,2			29,2 %	146,8	19,7 %	98,9
263,8	34,4 %	173				
310,8						
	50,5 %	253,9	38,8 %	195,1	42,2 %	211,8
329,8						
	56,4 %	283,2	51,3 %	257,9	45 %	225,9
345,6	61,2 %	307,2				
349,2			58,7 %	295		
	65,3 %	328,1	60 %	301,2		
371,4			61,9 %	310,8	54,3 %	272,8
	72,4 %	363,7				
	74,07 %	371,8	68,8 %	345,6	59,2 %	297,2
			73 %	366,8		
			74,07 %	371,8	63,5 %	318,9
					65,8 %	330,7
					71,6 %	359,6
					73 %	366,8
					74 %	371,4

Ce tableau nous montre que :

1° La limite de saturation est la même dans tous les cas, quelle que soit la granulation employée;

2° Le degré de division du charbon n'intervient uniquement que sur la durée nécessaire pour obtenir cette limite: durée variant de 20 heures à 200 heures pour les granulations passant de > 45 à < 9 .

Dans d'autres essais effectués pour la granulation > 45 avec les charbons II et IV, nous avons observé, aussi bien dans le cas du bleu de méthylène que dans celui du ponceau cristallisé, que le temps d'agitation nécessaire à l'obtention de l'équilibre de saturation est toujours très long et qu'il varie de 10 heures à 20 heures, suivant les charbons considérés.

Etant données les constatations faites ci-dessus, nous ne croyons pas que l'emploi des matières colorantes pour l'évaluation pratique et rapide du pouvoir adsorbant des charbons puisse être retenu.

2° SUBSTANCES EN SOLUTION AQUEUSE.

Dans une première série d'expériences, nous montrons l'influence de la granulation sur l'adsorption du sublimé en solutions N/10 et N/100 en fonction du temps.

A cet effet, nous avons employé 0 gr. 25 de charbon I et 50 cc. de solution que nous avons soumis à une agitation mécanique pendant une durée graduellement progressive.

Les résultats obtenus sont rassemblés ci-dessous dans les tableaux III et IV.

TABLEAU III

Solution Hg Cl² N/10

0 gr. 25 de charbon I, sec, ont été agités
avec 50 cc. de solution.

GRANULATION < 45		GRANULATION 6-9	
DURÉE DE L'AGITATION	POIDS EN MGR. DE Hg Cl ² FIXÉ PAR GRAMME DE CHARBON SEC	DURÉE DE L'AGITATION	POIDS EN MGR. DE Hg Cl ² FIXÉ PAR GRAMME DE CHARBON SEC
5 minutes	814	5 minutes	623,3
15 —	id.	15 —	758,8
30 —	id.	30 —	814
1 heure	id.	1 heure	id.
2 —	id.	2 —	id.
4 —	id.	4 —	id.
6 —	id.	6 —	id.

TABLEAU IV

Solution Hg Cl² N/100

0 gr. 25 de charbon I, sec, ont été agités
avec 50 cc. de solution.

GRANULATION < 45		GRANULATION 6-9	
DURÉE DE L'AGITATION	POIDS EN MGR. DE Hg Cl ² FIXÉ PAR GRAMME DE CHARBON SEC	DURÉE DE L'AGITATION	POIDS EN MGR. DE Hg Cl ² FIXÉ PAR GRAMME DE CHARBON SEC
5 minutes	195		
15 —	200		
30 —	205,96	30 minutes	186,99
1 heure	id.	1 heure	197,83
2 —	id.	2 —	205,96
4 —	id.	4 —	id.
6 —	id.	6 —	id.

Par l'examen de ces tableaux, on voit que pour l'agitation de 0 gr. 25 de charbon avec 50 cc. de solutions aqueuses N/10 et N/100 de sublimé, la saturation du charbon I, passé au tamis 45, est totale après une demi-heure, tandis que 2 heures d'agitation sont nécessaires pour la granulation : 6-9, mais, comme pour les matières colorantes, la même limite est atteinte dans tous les cas.

D'autres essais d'adsorption, effectués avec le même charbon vis-à-vis d'un certain nombre de substances telles que : le chloral, l'acide citrique, le phénol, la résorcine, l'anti-pyrine, le pyramidon... nous ont montré que, dans tous les cas, la saturation était également atteinte après une demi-heure d'agitation dans les mêmes conditions d'expériences, c'est-à-dire avec une poudre fine passée au tamis 45.

Dans des déterminations comparables entreprises avec d'autres charbons de vitesse d'adsorption moindre, nous avons observé que cette même durée d'agitation était suffisante pour atteindre l'état d'équilibre et pouvait par conséquent être admise dans tous les cas.

CHAPITRE II

RECHERCHE DES SUBSTANCES LES PLUS PARTICULIÈREMENT FIXÉES PAR UN CHARBON ACTIVÉ, CHOISI COMME TYPE.

Le but de notre travail étant de déterminer un moyen pratique d'estimation de la valeur d'un charbon, nous avons recherché parmi un certain nombre de substances aux fonctions les plus diverses celles qui étaient le plus abondamment adsorbées par un charbon activé arbitrairement choisi.

Les essais poursuivis dans le chapitre précédent nous ayant montré que, quelles que soient les concentrations des solutions envisagées, l'état d'équilibre entre la concentration finale et la substance adsorbante, passée au tamis 45, est atteint après une demi-heure, nous avons effectué tous nos essais de la façon suivante :

0 gr. 25 de charbon I, sec et passé au tamis 45, ont été agités pendant une demi-heure avec 50 cc. de solution N/10 de chacun des corps employés. Le mélange filtré ou centrifugé, nous avons déterminé la quantité de substance restant en solution et par différence celle adsorbée par gramme de charbon.

Les résultats obtenus dans ces diverses expériences sont rassemblés dans le tableau ci-dessous (Tableau V).

o gr. 25 de charbon I, sec, et passé au tamis 45, ont été agités pendant une 1/2 heure avec 50 cc. de solution.

Corps employés

Méthode de Dosage utilisée

Quantité en mgr.
fixée par gr. de
charbon sec

Iode, en sol. N/10.....	Dosage volumétrique du Codex.....	1219,2
Acide chlorhydrique, en sol. N/10.....	—.....	7,3
Acide sulfurique, en sol. N/10.....	—.....	8
Acide phosphorique, en sol. N/10.....	Dosage volumétrique par Na OH N/10.....	21,6
Acide borique, en sol. N/10.....	Dosage volumétrique en présence de glycérine.....	37,2
Ammoniaque, en sol. N/10.....	Dosage volumétrique du Codex.....	47,6
Soude, en sol. N/10.....	—.....	12
Bromure de potassium, en sol. N/10.....	Dosage volumétrique (Charpentier-Vohlard).....	11,9
Iodure de potassium, en sol. N/10.....	—.....	16,6
Chlorure de sodium, en sol. N/10.....	—.....	11,7
Chlorure de potassium, en sol. N/10.....	—.....	3,6
Chlorure de calcium, en sol. N/10.....	—.....	43,4
Perchlorure de fer, en sol. N/10.....	—.....	30,5
Chlorure de manganèse, en sol. N/10.....	—.....	116
Bichlorure de mercure, en sol. N/10.....	—.....	814
Cyanure de mercure, en sol. N/10.....	Dosage volumétrique Kolthoff et Keyzer: <i>Plamm, V. et Chabot</i> , t. 57, p. 913, 1920.....	352
Cyanure de sodium, en sol. N/10.....	Dosage volumétrique Denigès: <i>Préris de Chimie analytique</i> , p. 546, 4 ^e édition, 1913.....	19,6
Perrheniate de potassium, en sol. N/10.....	Dosage volumétrique par $\text{SO}_3 \text{H}^2$ N/10.....	21
Hyposulfite de soude, en sol. N/10.....	Dosage volumétrique par Iode N/10.....	4,6
Borate de soude, en sol. N/10.....	Dosage volumétrique par Iode N/10.....	60
Formol, en sol. N/10.....	Dosage volumétrique en présence de glycérine.....	18
Chloral, en sol. N/10.....	Dosage volumétrique Bougault et Gros: <i>J. de Ph. et Ch.</i> , t. 26, p. 5 et p. 421, 1922.....	400
Acide acétique, en sol. N/10.....	Dosage volumétrique Bougault et Gros: <i>J. de Ph. et Ch.</i> , t. 26, p. 5 et p. 421, 1922.....	96
Acide lactique, en sol. N/10.....	Dosage volumétrique du Codex modifié par François: <i>J. de Ph. et Ch.</i> , t. 16, p. 289, 1917.....	181,8
Acide oxalique, en sol. N/10.....	Dosage volumétrique par Na OH N/10.....	126
Acide tartrique, en sol. N/10.....	—.....	135
Acide citrique, en sol. N/10.....	—.....	203
Phénol, en sol. au 1/10 de mol.....	Dosage volumétrique de Koppeschaar modifié par Luce: <i>J. de Ph. et Ch.</i> , t. 27, p. 489, 1923.....	355,6
Résorcine, en sol. au 1/20 de mol.....	—.....	249
Anilprine, en sol. au 1/10 de mol.....	Dosage volumétrique: <i>Nouveau Supplément du Codex</i> , p. 61, 1926.....	338,4
Pyramidon, en sol. au 1/10 de mol.....	(Bougault: <i>J. de Ph. et Ch.</i> , t. 15, p. 337, 1917.).....	508,2
Carmin d'indigo, en sol. à 2N/1.000.....	Dosage volumétrique du Codex.....	93
Urée, en sol. au 1/10 de mol.....	Dosage colorimétrique.....	0
Arséniate de soude, en sol. N/10.....	Dosage à l'urcomètre.....	60
Methylarsinate de soude, en sol. N/10.....	Dosage volumétrique (Charpentier-Vohlard).....	80
Calcodylate de soude, en sol. N/10.....	Dosage volumétrique du Codex.....	64

L'examen de ce tableau montre que, dans notre mode opératoire, la quantité de charbon étant très faible par rapport à celle des solutions, nous n'avons jamais observé d'adsorption négative, mais il permet de constater que certaines substances sont adsorbées en proportion excessivement faible, alors que d'autres sont fixées en quantité très importante.

Ces résultats étant acquis, nous avons été amenés à étudier plus spécialement l'adsorption des corps suivants : iode, bichlorure de mercure, chloral, acide lactique, acide citrique, phénol, résorcine, antipyrine et pyramidon, qui se sont montrés parmi les plus particulièrement adsorbés dans le cas du charbon examiné.

Avant de pousser plus loin ces déterminations, nous avons effectué des essais d'adsorption sur un certain nombre de substances choisies parmi les plus adsorbées dans le cas du charbon I, afin de nous rendre compte si leur fixation par des charbons activés de qualité moindre, comme c'est le cas du charbon IV, était encore assez élevée pour permettre des dosages suffisamment précis et par là même une évaluation exacte de leur pouvoir d'adsorption. Les résultats de ces expériences, conduites d'une façon identique à celle précédemment décrite, sont indiqués dans le tableau VI : les quantités de substances fixées par gramme de charbon y sont rapportées en milligrammes, en milliéquivalents et en millimolécules.

TABLEAU VI

Titre des solutions employées	Quantité fixée par gr. charbon (I) sec			Quantité fixée par gr. charbon (IV) sec		
	en milli- grammes	en milli. équivalents	en milli. molécules	en milli- grammes	en milli. équivalents	en milli. molécules
Iode N/10.....	1.219,2	9,6	9,6	457,2	3,6	3,6
Bichlorure de mer- cure N/10.....	814,	6	3	514,9	3,8	1,9
Cyanure de mercure N/10	352	2,8	1,4	222	1,7	0,8
Chloral N/10.....	400	2,4	2,4	132,4	0,8	0,8
Acide acétique N/10...	96	1,6	1,6	84	1,4	1,4
Acide oxalique N/10...	126	2	1	126	2	1
Acide tartrique N/10...	135	1,8	0,9	105	1,4	0,7
Acide citrique N/10...	203	2,9	0,97	84	1,2	0,4
Phénol 1/10 de Mol..	352,6	3,6	3,6	127,7	1,3	1,3
Résorcine 1/20 de Mol.	249	4,5	2,2	88,8	1,6	0,8
Antipyrine 1/10 de Mol	338,4	1,8	1,8	0	0	0
Pyramidon 1/10 de Mol	508,2	2,2	2,2	115,5	0,5	0,5

On voit que les substances les plus intensément adsorbées dans le cas du charbon I sont fixées aussi en quantité importante par le charbon IV, sauf dans le cas de l'antipyrine où l'adsorption peut être considérée comme nulle.

De plus, il faut remarquer que la fixation par le charbon I des acides acétique, oxalique, tartrique, citrique, paraît d'autant plus importante que le nombre de groupements COOH dans la molécule est plus grand lorsqu'on rapporte l'adsorption en milligrammes ou en milliéquivalents par gramme de charbon, mais semble au contraire plus faible lorsqu'on l'exprime en millimolécules. Par contre, l'adsorption de ces acides par le charbon IV, représentée en milligrammes ou en milliéquivalents ne paraît pas suivre cette règle et décroît nettement depuis l'acide acétique jusqu'à l'acide citrique lorsqu'elle est chiffrée en millimolécules par gramme de charbon.

MM. Fromageot et Wurmser (34) avaient signalé, en employant le charbon Urbain, que l'adsorption de ces mêmes acides exprimée en millimolécules allait en augmentant depuis l'acide acétique jusqu'à l'acide citrique et, dans leurs conclusions, ils admettaient d'une façon générale que l'adsorption des acides organiques était d'autant plus importante que le nombre de groupements COOH dans la molécule acide était plus grand.

Etant donné que les charbons expérimentés ci-dessus conduisent à des résultats diamétralement opposés à ceux de ces deux auteurs, dans le cas du charbon Urbain, il nous semble difficile de généraliser leur façon de voir.

Comme conclusion de ces déterminations, il est donc possible de retenir l'emploi des substances précédemment envisagées, à savoir : l'iode, le bichlorure de mercure, le chloral, l'acide lactique, l'acide citrique, le phénol, la résorcine, l'antipyrine et le pyramidon.

Dans le chapitre suivant, nous poursuivrons l'étude de

(34) FROMAGEOT et WURMSER, *C. R.*, t. 179, p. 972, 1924.

l'adsorption proprement dite de ces substances et nous y adjoindrons une détermination de l'absorption de la vapeur d'eau par les charbons comme moyen pratique et facilement réalisable, pouvant permettre de juger aussi de leur valeur.

CHAPITRE III

DÉTERMINATION DU POUVOIR ADSORBANT DES CHARBONS VÉGÉTAUX OFFICINAUX VENDUS DANS LE COMMERCE ET DE DIVERS CHARBONS ACTIVÉS VIS-A-VIS DES SUBSTANCES CHOISIES ET LEUR COMPARAISON AVEC LE CHARBON ANIMAL PURIFIÉ OFFICINAL, PRIS COMME TYPE.

VÉRIFICATION DE LA LOI DE FREUNDLICH.

Connaissant les corps les plus facilement adsorbables et les conditions dans lesquelles il faut opérer pour que l'adsorption soit normalement terminée, nous avons comparé nos divers charbons à un noir animal lavé officinal. Pour obtenir ce résultat, il ne suffit pas de déterminer la quantité fixée par chaque charbon pour une concentration unique des solutions employées. En effet, comme nous le verrons plus loin, certains charbons peuvent être meilleurs que d'autres pour une forte concentration et, au contraire, être moins bons pour des concentrations plus faibles. C'est ce qu'explique d'ailleurs la loi de Freundlich (15) sur l'adsorption et au sujet de laquelle il est nécessaire de dire quelques mots. Voyons tout d'abord ce que l'on entend par absorption et par adsorption.

(15) FREUNDLICH, *Zeit. Phys. Ch.*, t. 57, p. 385, 1906.

L'absorption peut se définir comme une solution solide dans la masse; la condensation des gaz et des vapeurs dans un corps absorbant s'accompagne d'un dégagement de chaleur et est fonction de la pression : c'est pour cette raison que nous avons employé, dans le chapitre précédent, le mot absorption pour exprimer la fixation de la vapeur d'eau.

Par contre, l'adsorption est un mode particulier de fixation par la surface; il y a adsorption quand une substance dissoute va se fixer sur une autre substance solide sans qu'il y ait ni réaction chimique, ni dissolution proprement dite.

Pour que l'adsorption se produise avec intensité, il faut que, du fait de sa structure, le corps offre une surface réelle très supérieure à la surface extérieure apparente. On est donc conduit à supposer que toute substance adsorbante contient à l'intérieur de sa masse une multitude de petits canaux capillaires de diamètre excessivement faible, de l'ordre du $\mu\mu$, et dont le volume total est très grand : ce qui leur communique une surface et un volume internes considérables.

C'est à la présence de cette multitude de tubes capillaires, de diamètre plus ou moins grand, que sont dues les valeurs relatives du pouvoir d'absorption et du pouvoir d'adsorption d'un charbon; ceci indépendamment de l'influence de la grosseur moléculaire des corps à absorber et à adsorber.

D'une façon générale, on sait que l'adsorption est proportionnellement beaucoup plus forte dans des solutions de concentration faible que dans celles de concentration élevée.

Mais la cause première de l'adsorption reste une question obscure que beaucoup de chercheurs se sont efforcés d'éclaircir sans toutefois y parvenir. Les travaux de Freundlich, en particulier, ont cependant permis d'établir une formule susceptible de représenter l'allure générale du phénomène. Il a montré que, dans un système formé d'un corps adsorbant et d'une substance à adsorber, il se produit un état d'équilibre entre la quantité fixée sur le corps adsorbant et celle restant en solution. Cet état d'équilibre est fonction de la concentration finale dans le dissolvant, mesurée après adsorption.

L'équation représentant cet état et proposée par Freundlich est la suivante :

$$x/m = \beta C^{\frac{1}{p}}$$

dans laquelle x est le poids de substance adsorbée, m la masse de l'adsorbant (x/m représentant ainsi la quantité de substance fixée par unité de masse du corps adsorbant), c la concentration finale de la solution, β et $1/p$ deux constantes caractéristiques du système (β étant un facteur de proportionnalité et $1/p$ un exposant toujours plus petit que l'unité). Si, dans cette équation, $1/p$ devenait égal à 1, les deux concentrations dans le dissolvant et dans l'adsorbant seraient proportionnelles : l'équation obtenue serait alors représentative de la loi de partage qu'on peut considérer comme une extension de la loi de Henry qui est applicable aux corps solides en solution. Au contraire, plus $1/p$ sera petit, plus le phénomène donnera lieu à une forte adsorption.

Pour plus de clarté dans la suite de notre travail, nous expliquerons dès maintenant la représentation graphique de cette formule et le calcul des constantes, tel que l'indique Freundlich.

En portant en abscisses, les concentrations dans le dissolvant et en ordonnées les concentrations dans l'adsorbant, la fonction : $x/m = \beta c^{\frac{1}{p}}$ donne lieu à une courbe d'équilibre dont l'allure générale est représentée par la figure I.

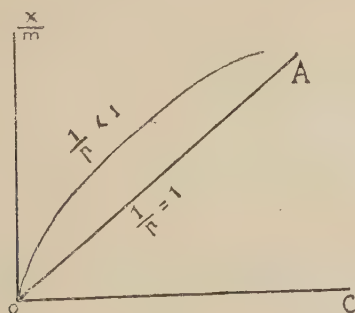


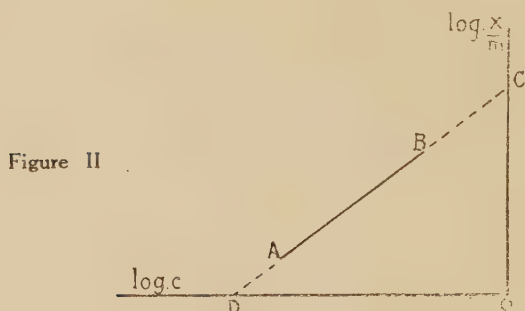
Figure 1

Si la valeur de $1/p$ est égale à 1, on se trouve dans le cas d'une dissolution simple et l'on obtient la droite OA.

L'expression logarithmique de la courbe d'adsorption est représentée par l'équation :

$$\log x/m = \log \beta + 1/p \log c,$$

équation caractéristique d'une droite, ainsi que le montre la figure II.



Le coefficient angulaire de cette droite donne la valeur de $1/p$ ($1/p$ étant égal à la tangente de l'angle ODC).

$$1/p = \frac{OC}{OD}$$

D'autre part, le point d'intersection C de la droite AB avec l'axe des $\log x/m$ au point zéro mesure la valeur de $\log \beta$:

$$\log \beta = OC.$$

Quand la représentation graphique de la courbe logarithmique n'est pas rigoureusement une droite, Freundlich opère de la façon suivante : il détermine au moyen du rapporteur l'angle que fait chaque portion de droite avec l'axe des abscisses. Il obtient ainsi l'angle moyen qui lui donne la direction d'une droite auxiliaire. A une distance moyenne de cette droite auxiliaire aux points primitifs, il mène une parallèle donnant la droite réelle qu'il aurait dû obtenir. Il peut ainsi calculer les deux constantes β et $1/p$.

La règle de Freundlich s'applique dans la majeure partie des cas où les concentrations sont assez rapprochées. Cependant, quand la concentration dépasse une certaine valeur, il semble qu'il y ait une limite à l'adsorption; dans ces conditions, la formule de Freundlich cesserait d'être applicable [Schmidt (42)].

(42) SCHMIDT, *Zeit.f.-Phys. Chem.*, t. 74, 1910.

De plus, récemment, les recherches de Bancelin (43) sur l'adsorption des corps dissous, en utilisant comme solide adsorbant des parois lisses de verre de surface connue, montrent que la formule préconisée jusqu'ici n'apparaît pas comme rigoureusement exacte. Dans ces conditions d'expérience, le phénomène d'adsorption est par contre remarquablement bien représenté par la formule générale donnée par J. Perrin (44). Ce savant estime que l'adsorption sur une paroi, en milieu liquide ou gazeux, consiste dans la formation, avec équilibre réversible, d'une pellicule monomoléculaire revêtant partiellement la surface adsorbante.

Dans le cas particulier de notre travail, les surfaces réelles des charbons, mises en contact avec des solutions de substances à adsorber, ne pouvant être déterminées et d'autre part le diamètre des tubes capillaires jouant un rôle important dans le phénomène d'adsorption, nous avons, indépendamment de tout système, étudié l'adsorption des substances choisies en cherchant à reconnaître si, dans les cas examinés, la règle pratique de Freundlich était vérifiée ou non.

Sauf dans le cas particulier de l'iode où la technique suivie a été un peu différente, toutes les autres déterminations avec les corps utilisés : sublimé, chloral, acide lactique, acide citrique, phénol, résorcine, antipyrine et pyramidon ont été poursuivies d'une manière rigoureusement identique, que nous décrivons immédiatement pour éviter des redites : 50 cc. de solutions de concentrations variables ont été agités pendant une demi-heure avec 0 gr. 25 de charbon sec. L'adsorption étant alors terminée, les concentrations finales des solutions, séparées du charbon par filtration ou centrifugation, ont été déterminées par des dosages appropriés dont le mode opératoire est décrit à propos de chaque substance en particulier.

(43) BANCELIN, *Journal de Chimie Physique*, t. 22, p. 518, 1925.

(44) J. PERRIN, *Journal de Chimie Physique*, t. 20, p. 508, 1923.

1. *Adsorption de l'iode.*

Pour déterminer l'isotherme d'adsorption de l'iode, nous avons employé des solutions de dilutions différentes, obtenues à partir d'une liqueur décimale d'iode contenant 18 grammes d'iodure de potassium par litre. Un volume déterminé de ces diverses solutions, répondant aux concentrations $N/10$, $N/20$, $N/50$, $N/100$, a été agité avec des poids connus des différents charbons, pendant une demi-heure, dans un flacon bouché émeri, puis filtré sur coton. Dans ces conditions de filtration, le titre de la liqueur n'est nullement influencé; on peut aussi avoir recours à la centrifugation.

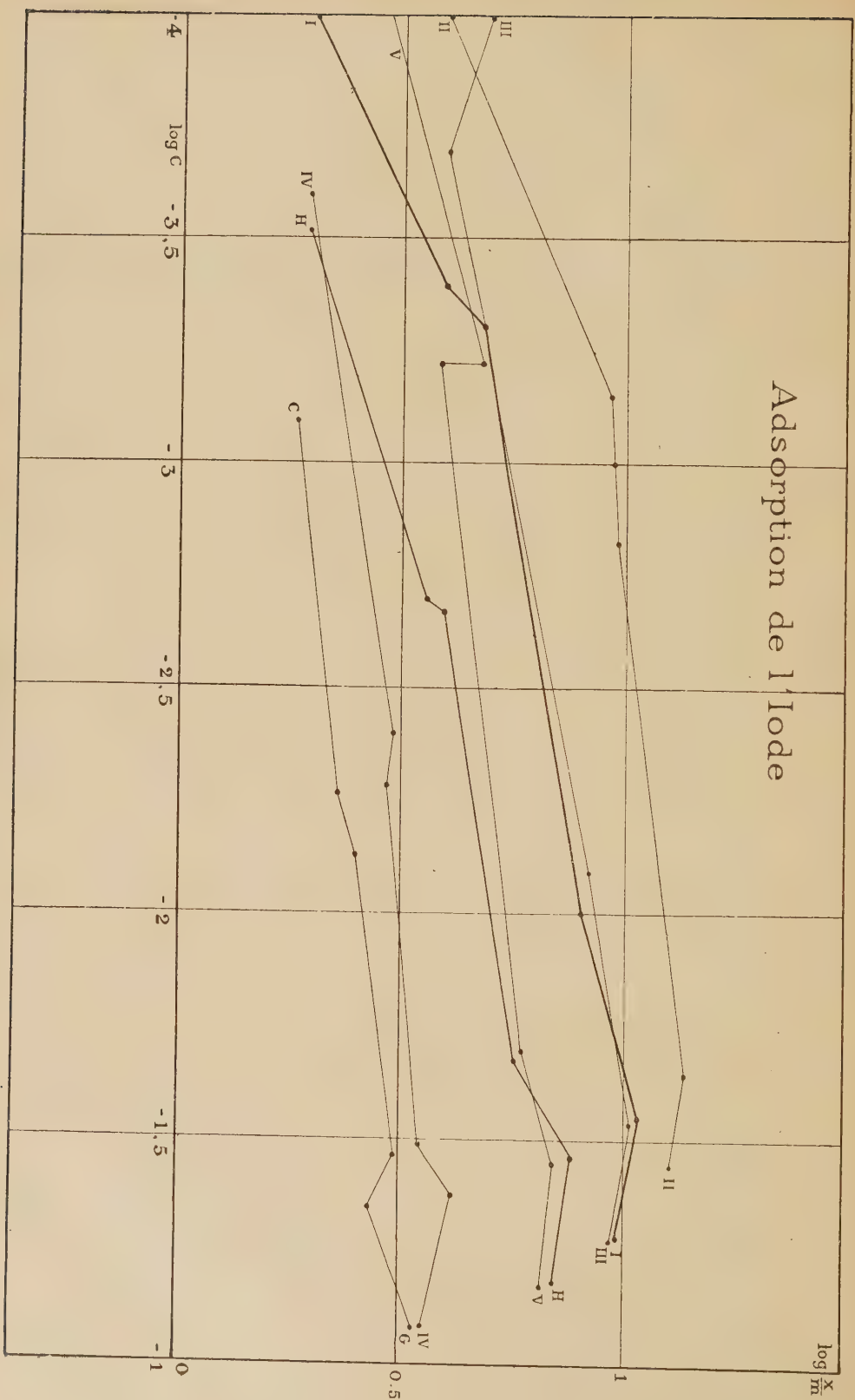
La quantité d'iode restant en solution a été déterminée par dosage volumétrique au moyen de solutions titrées d'hyposulfite de sodium $N/10$, $N/20$, $N/50$, $N/100$, suivant la concentration initiale utilisée. Nous avons ainsi pu évaluer par différence la quantité d'iode retenue par le charbon.

Dans le tableau VII, les concentrations ont été exprimées en iode normal et les valeurs de x/m en milligrammes et en milliéquivalents par gramme de charbon sec.

TABLEAU VII
ADSORPTION DE L'IODE

	Quantité de charbon employée	Quantité de solution d'Iode employée		Concentrations finales C en normale		Logarithmes des concentrations finales		x/m en mgr. par gr. de charbon sec	x/m en milli équivalents par gr. de charbon sec	Logarithmes de x/m (en milli. équivalents)	
Charbon I.	0,25	50 cm ³	de sol à 0,1	N	0,052	N	—1,284	1219,2	9,6	0,98227	
	0,10	—	—	0,05	N	0,0285	N	—1,54516	1365	10,7	1,03100
	0,25	—	—	0,05	N	0,1	N	—2	1016	8	0,90309
	0,25	—	—	0,02	N	0,0004	N	—3,39794	497,8	3,9	0,59329
	0,25	—	—	0,01	N	0,0001	N	—4	201,4	1,98	0,29667
	0,10	—	—	0,01	N	0,0005	N	—3,30103	615,9	4,8	0,6857
Charbon II :	0,25	50 cm ³	de sol à 0,1	N	0,036	N	—1,4437	1625,6	12,8	1,10721	
	0,10	—	—	0,05	N	0,0225	N	—1,64782	1746,2	13,7	1,13830
	0,25	—	—	0,05	N	0,0015	N	—2,82391	1231,9	9,7	0,98677
	0,10	—	—	0,02	N	0,001	N	—3	1206,5	9,5	0,97772
	0,25	—	—	0,02	N	0,0001	N	—4	505,4	3,9	0,59988
	0,10	—	—	0,01	N	0,0007	N	—3,1549	1181,1	9,3	0,96848
Charbon III	0,25	50 cm ³	de sol à 0,1	N	0,053	N	—1,27572	1193,8	9,4	0,97313	
	0,10	—	—	0,05	N	0,029	N	—1,5376	1333,5	10,5	1,02119
	0,25	—	—	0,05	N	0,008	N	—2,09691	1066,8	8,4	0,92428
	0,25	—	—	0,02	N	0,0002	N	—3,69897	502,9	3,9	0,5977
	0,10	—	—	0,01	N	0,0001	N	—4	628,6	4,9	0,69461
	0,25	—	—	0,01	N	0	N	Tout	l' Iode	a été	adsorbé
Charbon IV :	0,25	50 cm ³	de sol à 0,1	N	0,082	N	—1,08619	457,2	3,6	0,5563	
	0,10	—	—	0,05	N	0,0415	N	—1,38195	539,7	4,2	0,62839
	0,25	—	—	0,05	N	0,0335	N	—1,48812	444,5	3,5	0,54407
	0,25	—	—	0,02	N	0,0052	N	—2,284	375,9	2,9	0,47129
	0,10	—	—	0,01	N	0,0039	N	—2,40894	387,3	3,05	0,4843
	0,25	—	—	0,01	N	0,00025	N	—3,60206	247,6	1,95	0,29003
Charbon V :	0,25	50 cm ³	de sol à 0,1	N	0,067	N	—1,17393	838,2	6,6	0,81954	
	0,10	—	—	0,05	N	0,036	N	—1,4437	889	7	0,84510
	0,25	—	—	0,05	N	0,02	N	—1,69897	492,7	6	0,77815
	0,25	—	—	0,02	N	0,0006	N	—3,22185	609,6	3,8	0,58883
	0,10	—	—	0,01	N	0,0006	N	—3,22185	253,3	4,8	0,68124
	0,25	—	—	0,01	N	0,000025	N	—4,60206	762	1,99	0,29994
Charbon C :	0,25	50 cm ³	de sol à 0,1	N	0,083	N	—1,08092	431,8	3,4	0,53148	
	0,10	—	—	0,05	N	0,0445	N	—1,35164	349,2	2,7	0,43933
	0,25	—	—	0,05	N	0,0345	N	—1,46218	393,7	3,1	0,49136
	0,25	—	—	0,02	N	0,0074	N	—2,13077	320	2,52	0,40140
	0,10	—	—	0,01	N	0,0054	N	—2,26761	292,1	2,3	0,36173
	0,25	—	—	0,01	N	0,0008	N	—3,09691	233,6	1,8	0,26482
Charbon H : noir animal	0,25	50 cm ³	de sol à 0,1	N	0,065	N	—1,18709	889	7	0,8451	
	0,10	—	—	0,05	N	0,0345	N	—1,46218	984,2	7,7	0,88930
	0,25	—	—	0,05	N	0,0215	N	—1,66756	723,9	5,7	0,75587
	0,25	—	—	0,02	N	0,002	N	—2,69897	457,2	3,6	0,5563
	0,10	—	—	0,01	N	0,0021	N	—2,67778	500,6	3,95	0,5966
	0,25	—	—	0,01	N	0,0003	N	—3,52288	246,3	1,9	0,2878

Adsorption de l'Iode



Les représentations graphiques (fig. III), établies d'après les chiffres obtenus, pour les charbons I, II, III, IV, V, C, H (noir animal lavé), nous montrent que les courbes logarithmiques ne sont pas représentées par des droites et même s'en éloignent d'une façon considérable. L'adsorption de l'iode ne suit donc pas la règle de Freundlich. Il est possible d'attribuer cette adsorption anormale de l'iode à la superposition de deux phénomènes : l'un étant réellement un phénomène d'adsorption, l'autre qui serait dû à une réaction chimique de l'iode sur les composés hydrogénés retenus encore en quantité plus ou moins importante dans les différents charbons.

Nous n'avons pas poussé plus loin nos essais qui sont, d'ailleurs, en accord avec les remarques de Kolthoff (40) sur l'adsorption de l'iode par un certain nombre de charbons commerciaux examinés par lui : charbon de sang, charbon végétal, charbon médicinal, bactanat, norite.

(40) KOLTHOFF, *Pharm. Weekblad*, t. 58, p. 630, 1921.

2. *Adsorption du bichlorure de mercure.*

Nous avons effectué le dosage du bichlorure de mercure en employant la méthode de Kolthoff et Keyzer (45) : à cet effet, 10 cc. de solution sont étendus de 50 cc. d'eau distillée, puis neutralisés vis-à-vis de l'hélianthine, s'il y a lieu. L'addition de 10 cc. de solution d'acide cyanhydrique produit la formation de cyanure de mercure avec libération d'acide chlorhydrique. Celui-ci est dosé à l'aide d'une solution de soude de titre correspondant à celui de la liqueur primitive de bichlorure de mercure employée (N/10, N/50, N/100).

La solution d'acide cyanhydrique, préparée au moment du besoin, a été obtenue en dissolvant 2 grammes de cyanure de sodium pur dans 100 cc. d'eau puis en ajoutant goutte à goutte de l'acide chlorhydrique jusqu'à la neutralisation vis-à-vis de l'hélianthine.

Dans des essais préliminaires effectués avec les charbons non lavés, nous avons constaté que les cendres intervenaient d'une façon chimique sur le sublimé; de ce fait, les déterminations obtenues par la méthode de dosage décrite plus haut étaient faussées.

Par contre, l'emploi du sublimé peut être retenu dans le cas où l'on utilise des charbons préalablement privés de leurs cendres par lavage à l'acide chlorhydrique suivi de lavages à l'eau.

Dans ces conditions, les résultats obtenus sont rassemblés ci-dessous (Tableau VIII) : la quantité de sublimé, fixée par gramme de charbon sec, a été calculée d'une part en milligrammes et d'autre part en milliéquivalents; la concentration finale a été exprimée comparativement à une solution normale de bichlorure de mercure.

L'examen de ce tableau permet de constater que le sublimé est remarquablement adsorbé par certains charbons,

(45) KOLTHOFF et KEYZER. *Pharm. Weekblad*, t. 57, p. 913, 1920.

alors que les charbons végétaux vendus dans le commerce comme officinaux se sont montrés en général d'un pouvoir adsorbant bien inférieur.

On remarque de plus que le noir animal adsorbe, comparativement, des quantités beaucoup plus considérables de bichlorure de mercure en solution N/10 que les charbons végétaux officinaux du commerce mais que, souvent, ces derniers ont un pouvoir d'adsorption plus élevé en solution N/100.

Cette constatation montre qu'il est illusoire de vouloir préjuger de la valeur d'un charbon par une simple détermination sur une solution de concentration arbitrairement choisie, les conclusions obtenues pouvant être, suivant les cas envisagés, diamétralement opposées.

Les logarithmes des concentrations finales et des poids de bichlorure de mercure fixés par gramme de charbon sec nous ont permis d'établir les courbes d'adsorption par les différents charbons utilisés (fig. IV).

L'examen de ces courbes nous montre que la règle de Freundlich s'applique d'une façon tout à fait satisfaisante aux charbons essayés; nous avons donc pu déterminer les constantes β et $1/p$ d'après la technique opératoire précédemment décrite.

TABLEAU VIII

	Quantité de charbon employée	Quantité de solution de Hg Cl ² employée	Concentrations finales C en normale	Logarithmes de concentration finales
Charbon I :	0,25	50 cm ³ de sol à 0,097 N	0,067 N	— 1,1739
	1,	— 0,097 N	0,022 N	— 1,6575
	0,25	— 0,0192 N	0,0074 N	— 2,1307
	0,10	— 0,0097 N	0,0054 N	— 2,2676
	0,25	— 0,0097 N	0,0021 N	— 2,6777
Charbon II :	0,25	50 cm ³ de sol à 0,097 N	0,057 N	— 1,2441
	»	— 0,0192 N	0,0056 N	— 2,2518
	»	— 0,0097 N	0,0017 N	— 2,7695
Charbon III :	0,25	50 cm ³ de sol à 0,097 N	0,059 N	— 1,2291
	»	— 0,0192 N	0,003 N	— 2,5228
	»	— 0,0097 N	0,0006 N	— 3,2218
Charbon IV :	0,25	50 cm ³ de sol à 0,097 N	0,078 N	— 1,1079
	»	— 0,0192 N	0,0084 N	— 2,0757
	»	— 0,0097 N	0,0023 N	— 2,6382
Charbon V :	0,25	50 cm ³ de sol à 0,097 N	0,07 N	— 1,1549
	»	— 0,0192 N	0,0046 N	— 2,3372
	»	— 0,0097 N	0,0006 N	— 3,2218
Charbon A :	0,25	50 cm ³ de sol à 0,096 N	0,086 N	— 1,0655
	»	— 0,0192 N	0,0116 N	— 1,9355
	»	— 0,0096 N	0,0034 N	— 2,4685
Charbon B :	0,25	50 cm ³ de sol à 0,096 N	0,089 N	— 1,0506
	»	— 0,0192 N	0,0134 N	— 1,8729
	»	— 0,0096 N	0,0045 N	— 2,3467
Charbon C :	0,25	50 cm ³ de sol à 0,096 N	0,083 N	— 1,0809
	»	— 0,0192 N	0,0108 N	— 1,9665
	»	— 0,0096 N	0,00325 N	— 2,4881
Charbon D :	0,25	50 cm ³ de sol à 0,096 N	0,09 N	— 1,0457
	»	— 0,0192 N	0,0142 N	— 1,8477
	»	— 0,0096 N	0,0051 N	— 2,2924
Charbon E :	0,25	50 cm ³ de sol à 0,096 N	0,084 N	— 1,0757
	»	— 0,0192 N	0,0104 N	— 1,9829
	»	— 0,0096 N	0,0027 N	— 2,5686
Charbon F :	0,25	50 cm ³ de sol à 0,097 N	0,073 N	— 1,1366
	»	— 0,0192 N	0,0096 N	— 2,0177
	»	— 0,0097 N	0,0034 N	— 2,4685
Charbon G :	0,25	50 cm ³ de sol à 0,097 N	0,072 N	— 1,1426
	»	— 0,0192 N	0,0054 N	— 2,2676
	»	— 0,0097 N	0,0008 N	— 3,0959
Charbon H : (noir animal lavé)	0,25	50 cm ³ de sol à 0,097 N	0,078 N	— 1,1079
	»	— 0,0192 N	0,0112 N	— 1,9507
	»	— 0,0097 N	0,0045 N	— 2,3467

ADSORPTION DU BICHLORURE DE MERCURE

m en mgr. gr. de char- bon sec	x/m en milli. équi- valents par gr. de charbon sec	Logarithmes de x/m (en milli. équivalents)	Constantes	
			β	$\frac{1}{p}$
814	6	0,77815	17,22	0,397
508	3,75	0,57403		
325,2	2,4	0,38021		
291,3	2,15	0,33244		
205,96	1,52	0,18184		
1084	8	0,90309	31,05	0,468
368,56	2,72	0,43457		
216	1,58	0,19866		
1029,8	7,6	0,88081	20,42	0,322
439	3,24	0,51055		
246,6	1,82	0,26007		
514,9	3,8	0,57978	7,86	0,270
298,1	2,2	0,34242		
200	1,47	0,16732		
731,7	5,4	0,73239	10	0,231
395,66	2,92	0,46538		
246,61	1,82	0,26007		
271	2	0,30103	3,02	0,145
205,96	1,52	0,18184		
168	1,24	0,09342		
189,7	1,4	0,14613	1,89	0,113
157,18	1,16	0,06446		
138,2	1,02	0,0086		
352,3	2,6	0,41497	4,52	0,219
227,64	1,68	0,22531		
172	1,27	0,1038		
162,6	1,2	0,07918	1,52	0,098
135,5	1	0		
121,95	0,9	-0,04576		
325,2	2,4	0,38021	3,55	0,161
238,48	1,76	0,24551		
196,99	1,38	0,13988		
650	4,8	0,68124	14,8	0,227
260	1,92	0,28330		
170,73	1,26	0,10037		
677,5	5	0,69897	9,078	0,436
373,98	2,76	0,44291		
241,19	1,78	0,25042		
514,9	3,8	0,57978	12,1	0,451
216,8	1,6	0,20412		
140,92	1,04	0,01703		

Adsorption du Bichlorure de mercure

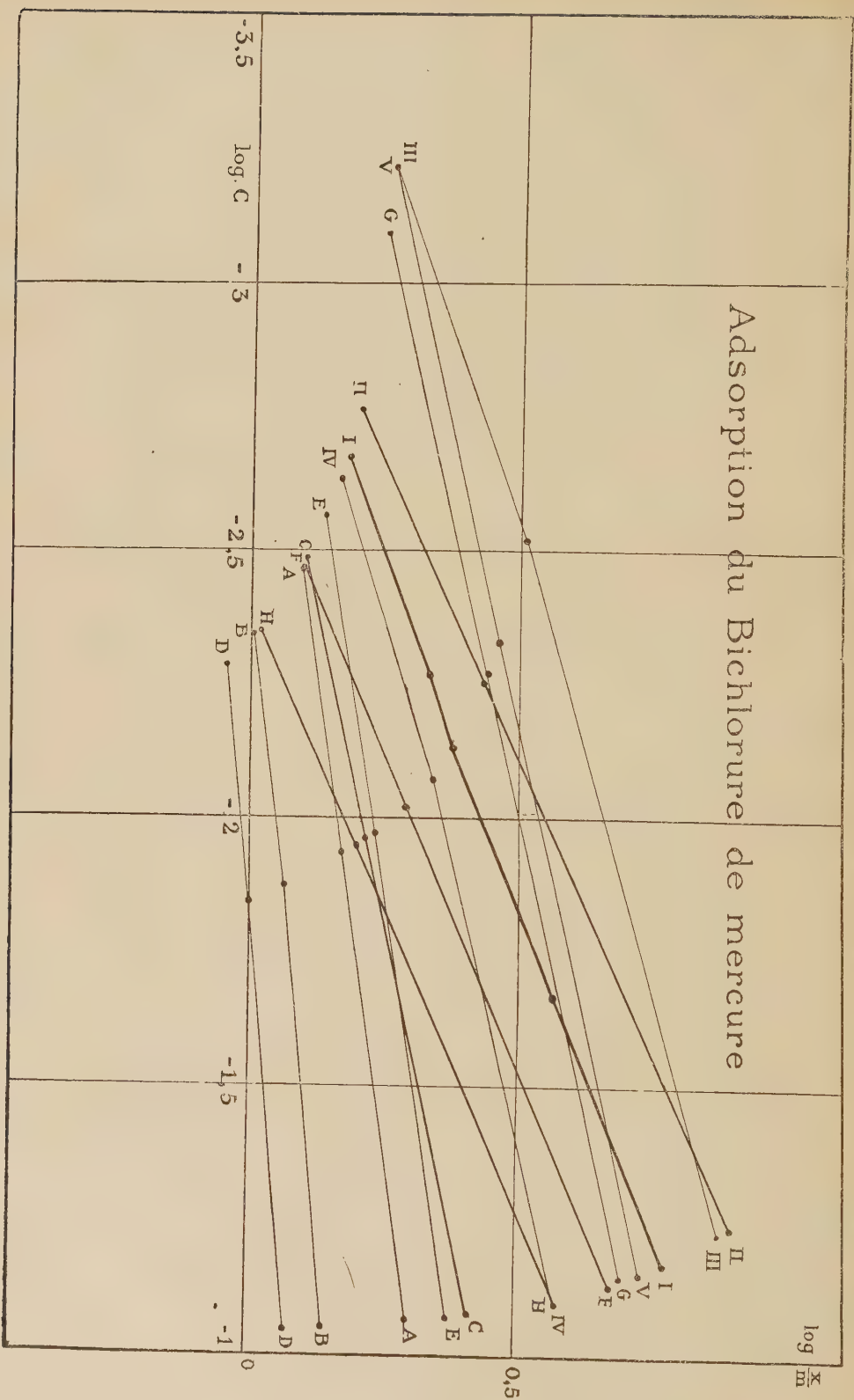


figure IV

3. Adsorption du chloral.

Pour doser le chloral, nous avons choisi le procédé indiqué au Codex de 1908 et modifié par François (46). Un volume de filtrat, variant de 10 cc. à 40 cc., suivant les cas envisagés, est additionné de 20 cc. de soude décinormale. Après un contact d'une minute, l'excès de soude, qui n'a pas réagi, est titré par une solution d'acide sulfurique N/10, N/50 ou N/100 en rapport avec la concentration des liqueurs primitives de chloral employées. Le dosage du chloral s'effectue d'une façon normale en employant 20 cc. de soude décinormale quelle que soit la concentration des liqueurs primitives utilisées. Au contraire, l'emploi de solution de soude N/50 ou N/100, même en proportion équimoléculaire, pour le dosage des solutions de chloral N/50 ou N/100, ne nous a pas donné de résultats satisfaisants. Il semble qu'une certaine concentration en soude soit nécessaire pour que la transformation du chloral en chloroforme et en formiate de soude se produise instantanément sans réaction secondaire.

Dans le tableau IX, nous donnons les résultats obtenus pour l'adsorption du chloral dans les conditions d'expériences que nous avons adoptées pour tous nos essais.

Nous avons déterminé les courbes d'adsorption (fig. V) pour un certain nombre seulement de charbons, les autres ne permettant pas cette évaluation avec suffisamment d'exactitude en raison de leur adsorption excessivement faible. Pour les charbons étudiés, la règle de Frenndlich est encore applicable dans le cas du chloral et permet de calculer les coefficients β et $1/p$.

(46) FRANÇOIS, *Journal de Pharmacie et de Chimie* [7], t. 16, p. 289, 1917.

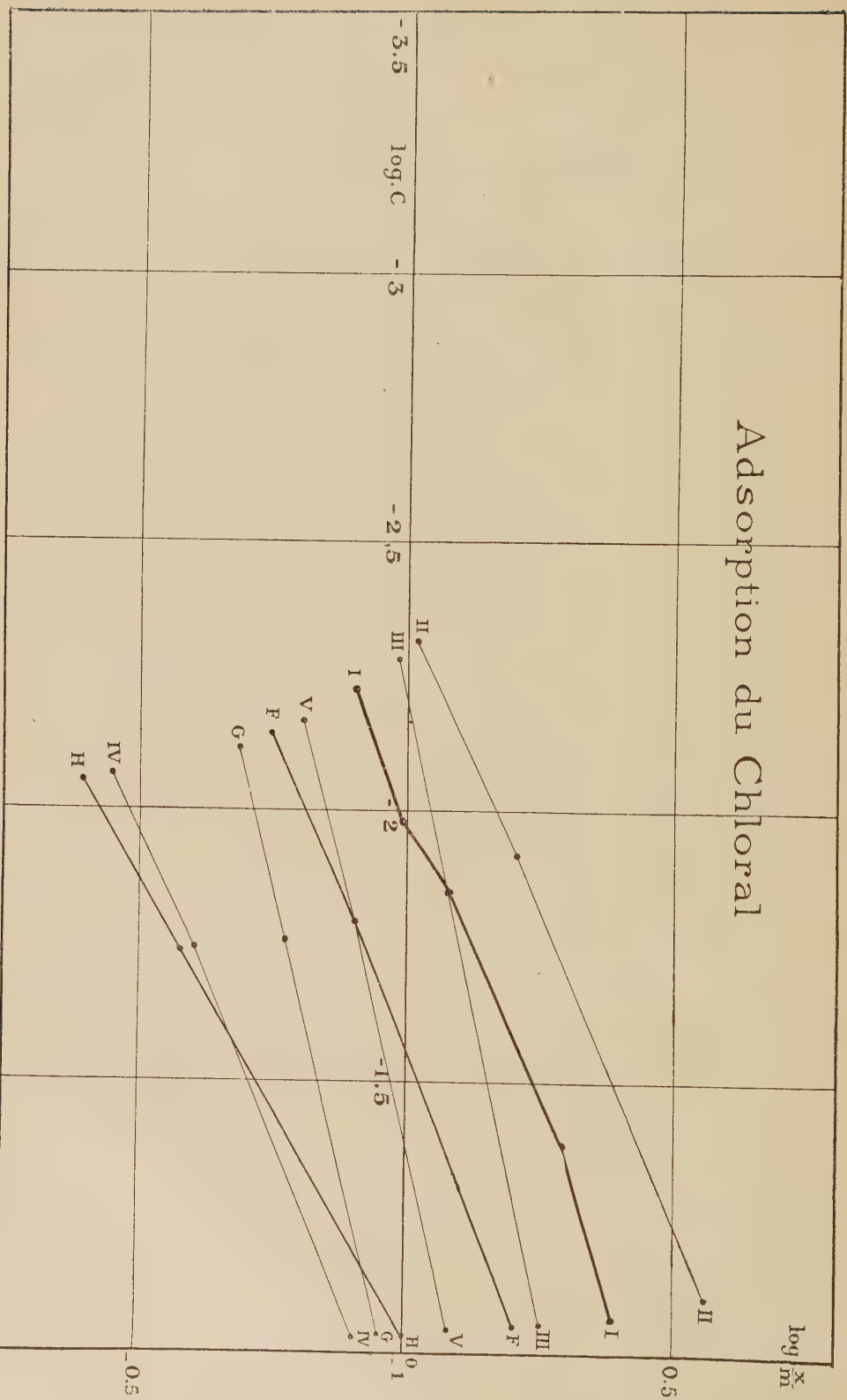
TABLEAU IX

	Quantité de charbon employée	Quantité de solution de chloral employée	Concentrations finales C en normale	Logarithme concentra finales
Charbon I :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,098 N	0,085 N	—1,070
	»	— 0,05 N	0,04 N	—1,394
	»	— 0,02 N	0,014 N	—1,853
	»	— 0,0152 N	0,0104 N	—1,983
	»	— 0,01 N	0,006 N	—2,221
Charbon II :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,098 N	0,079 N	—1,102
	»	— 0,02 N	0,012 N	—1,920
	»	— 0,01 N	0,0048 N	—2,318
Charbon III :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,098 N	0,088 N	—1,055
	»	— 0,02 N	0,014 N	—1,853
	»	— 0,01 N	0,0052 N	—2,284
Charbon IV :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,098 N	0,093 N	—1,031
	»	— 0,02 N	0,018 N	—1,744
	»	— 0,01 N	0,0086 N	—2,065
Charbon V :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,098 N	0,091 N	—1,040
	»	— 0,02 N	0,016 N	—1,795
	»	— 0,01 N	0,0068 N	—2,167
Charbon F :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,098 N	0,089 N	—1,050
	»	— 0,02 N	0,016 N	—1,795
	»	— 0,01 N	0,0072 N	—2,142
Charbon G :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,098 N	0,0925 N	—1,033
	»	— 0,02 N	0,017 N	—1,769
	»	— 0,01 N	0,0076 N	—2,119
Charbon H : (noir animal)	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,098 N	0,092 N	—1,036
	»	— 0,02 N	0,0181 N	—1,742
	»	— 0,01 N	0,0088 N	—2,055
Charbon A :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,098 N	0,95 N	
— B :	»	— —	0,96 N	
— C :	»	— —	0,96 N	
— D :	»	— —	0,95 N	
— E :	»	— —	0,96 N	

ADSORPTION DU CHLORAL

x/m en mgr. par de charbon sec	x/m en milli. équiva- lents par gr. de charbon sec	Logarithmes de x/m (en milli.- équivalents)	Constantes	
			β	$\frac{1}{p}$
400,	2,41	0,38202	6,8	0,414
331,	2	0,30106		
198,6	1,2	0,07918		
158,8	0,96	—0,01773		
132,4	0,8	—0,09691	11,09	0,441
602,4	3,64	0,56110		
264,8	1,6	0,20412		
172,1	1,04	0,01703		
301,2	1,82	0,26007	3,14	0,226
197,6	1,2	0,07918		
158,8	0,96	—0,01773		
132,4	0,8	—0,09691		
66,2	0,4	—0,39794	2,3	0,436
46,3	0,28	—0,55284		
201,9	1,22	0,08636		
132,4	0,8	—0,09691		
105,9	0,64	—0,19382	2,18	0,243
268,1	1,62	0,20952		
132,4	0,8	—0,09691		
92,6	0,56	—0,25181		
142,2	0,9	—0,04576	4,41	0,415
99,3	0,6	—0,22185		
79,4	0,48	—0,31876		
165,5	1	0		
62,8	0,38	—0,42022	1,62	0,241
39,7	0,24	—0,61979		
66,2				
33,1				
33,1			3,99	0,588
66,2				
33,1				

Adsorption du Chloral



4. Adsorption de l'acide lactique.

Les charbons, utilisés au cours de ces essais, ont été préalablement lavés à l'acide chlorhydrique puis finalement à l'eau afin d'éviter les erreurs dûes à la saturation de l'alcalinité de leurs centres.

Le dosage de l'acide lactique a été effectué de la façon suivante : 10 cc., 25 cc. ou 40 cc., suivant les dilutions des liqueurs primitives employées, sont additionnés de 20 cc. de solution déci-normale de soude puis neutralisés à l'ébullition pendant quinze minutes pour hydroliser l'acide lactyl-lactique présent dans le produit. Après refroidissement, la soude demeurée libre est titrée en présence de phtaléine au moyen de la solution décinormale d'acide sulfurique. Par différence, on obtient la quantité de soude saturée par l'acide lactique. Ce procédé est d'ailleurs celui prescrit à la Pharmacopée française de 1908.

Les déterminations poursuivies nous ont montré que les charbons officinaux du commerce étaient doués d'un pouvoir adsorbant tellement faible que nous avons renoncé à en donner la représentation graphique. Pour les autres charbons employés nous rassemblons dans le tableau X les résultats obtenus.

Les courbes d'adsorption représentées par la figure VI nous montrent des écarts tels qu'elles ne peuvent être confondues avec des droites. On ne peut donc pas dire que l'adsorption de l'acide lactique suit la règle de Freundlich. Cette anomalie est due à la présence de l'acide dilactique qui existe toujours en quantité plus ou moins grande dans l'acide lactique. Or, on sait qu'une substance est adsorbée différemment si elle est seule en solution ou si plusieurs autres coexistent avec elle. C'est pourquoi il ne nous a pas été possible de mesurer le degré réel d'adsorption de l'acide lactique. Nous avons essayé de saponifier préalablement la solution primitive dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, mais, après quatre heures d'ébullition, nous avons constaté que la transformation de l'acide dilactique en acide lactique était loin d'être complète.

Pour cette raison, nous n'avons pas poursuivi nos recherches sur l'acide lactique et nous l'avons éliminé.

TABLEAU X

Quantité de charbon employée		Quantité de solution d'acide lactique employée	Concentration finale C en normale
Charbon I :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,087 N	0,077 N
	»	— 0,0182 N	0,0132 N
	»	— 0,009 N	0,0065 N
Charbon II :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,087 N	0,074 N
	»	— 0,0182 N	0,0128 N
	»	— 0,009 N	0,007 N
Charbon III :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,087 N	0,077 N
	»	— 0,0182 N	0,0112 N
	»	— 0,009 N	0,00537 N
Charbon IV :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,087 N	0,082 N
	»	— 0,0182 N	0,0148 N
	»	— 0,009 N	0,00662 N
Charbon V :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,087 N	0,079 N
	»	— 0,0182 N	0,012 N
	»	— 0,009 N	0,00537 N
Charbon F :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,087 N	0,08 N
	»	— 0,0182 N	0,0144 N
	»	— 0,009 N	0,00737 N
Charbon G :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,087 N	0,079 N
	»	— 0,0182 N	0,0124 N
	»	— 0,009 N	0,00587 N
Charbon H : (noir animal)	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,087 N	0,083 N
	»	— 0,0182 N	0,016 N
	»	— 0,009 N	0,00862 N
Charbon A :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,087 N	0,086 N
— B :	»	— —	0,0865 N
— C :	»	— —	0,086 N
— D :	»	— —	0,0865 N
— E :	»	— —	0,086 N

(lavés à HCl)

ADSORPTION DE L'ACIDE LACTIQUE

Logarithmes des concentra- tions finales	x/m en mgf. par gr. de charbon sec	x/m en milli équiva- lents par gr. de charbon sec	Logarithmes de x/m(en mil- li équivalents)
—1,11351	181,8	2,02	0,30535
—1,87943	94,5	1,05	0,02119
—2,18709	45,4	0,605	—0,21824
—1,13077	236,3	2,626	0,41929
—1,89279	101,8	1,13	0,05308
—2,1549	34,2	0,38	—0,42082
—1,11351	181,8	2,02	0,30535
—1,95078	130,8	1,46	0,16435
—2,27003	65,7	0,73	—0,13668
—1,08619	90	1	0
—1,82974	65,4	0,727	—0,13847
—2,17914	43	0,48	—0,31876
—1,10237	145,4	1,616	0,20844
—1,92182	111,6	1,24	0,09342
—2,27003	65,7	0,73	—0,12668
—1,09691	127,2	1,414	0,15045
—1,84164	72	0,8	—0,09691
—2,13253	29,5	0,328	—0,48413
—1,10237	127,2	1,616	0,20844
—1,90658	109	1,21	0,08279
—2,23062	56,7	0,63	—0,20066
—1,08092	72,7	0,808	—0,08259
—1,22185	43,6	0,48	—0,31876
—2,0639	6,8	0,076	—1,11919
	18		
	9		
	18		
	9		
	18		

Adsorption de l'Acide lactique

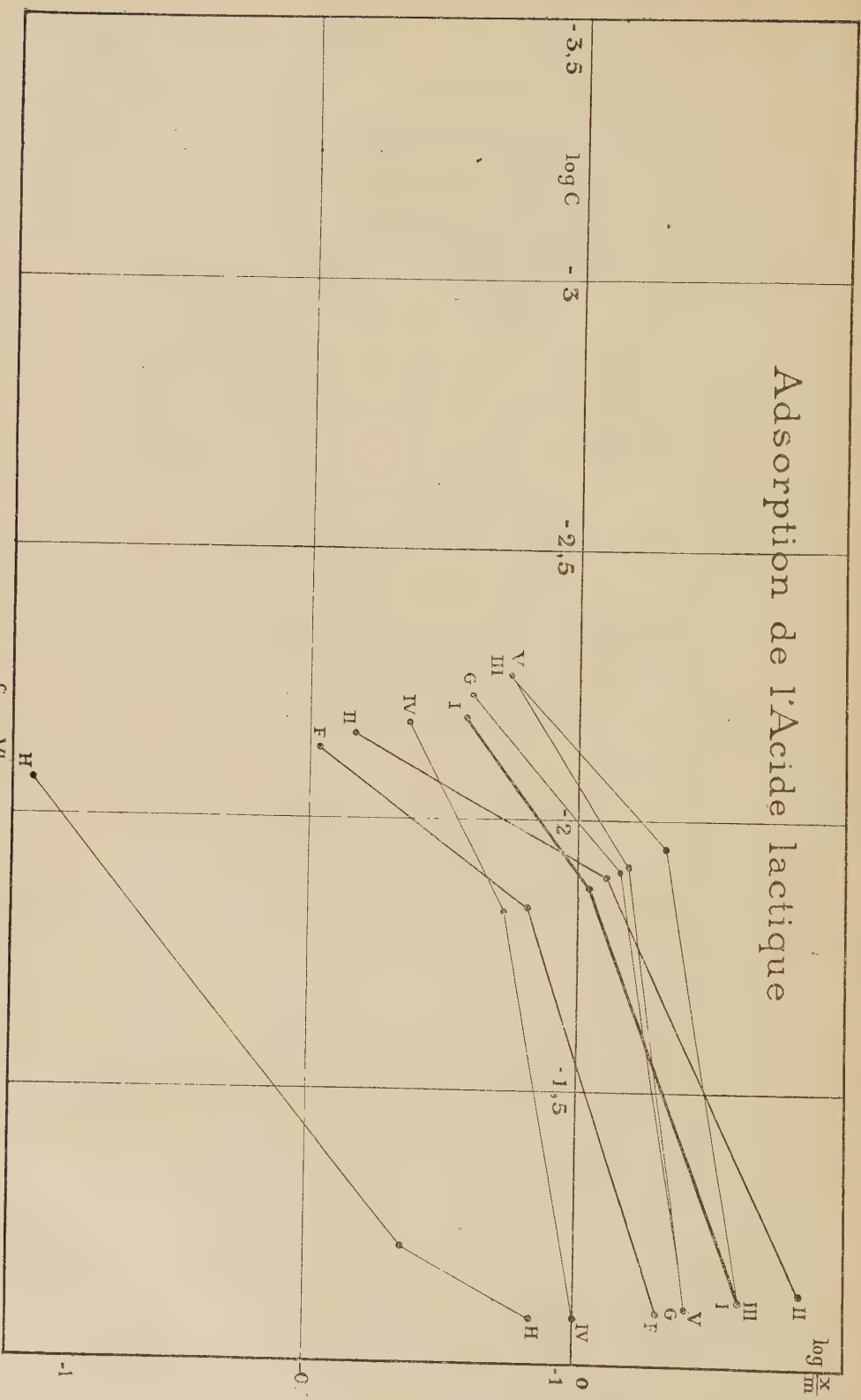


figure VI

5. Adsorption de l'acide citrique.

Ici encore, il a été nécessaire, comme pour l'acide lactique, de n'utiliser que des charbons préalablement privés par lavage acide de leurs cendres solubles.

L'acide citrique a été dosé volumétriquement par la soude en présence de phtaléine. Les solutions de soude employées étaient de titre correspondant à celui des liqueurs primitives.

Dans le tableau XI, nous donnons les chiffres obtenus pour l'adsorption de l'acide citrique.

On peut remarquer que, contrairement au noir animal, les quantités d'acide citrique fixées par les charbons végétaux officinaux du commerce sont très faibles même en solution N/10, il était donc inutile, de ce fait, de construire leur courbe d'adsorption. Pour les autres charbons examinés, les déterminations effectuées permettent de constater (fig. VII) que, dans le cas de l'acide citrique, la formule de Freundlich est bien vérifiée.

TABLEAU XI

	Quantité de charbon employée	Quantité de solution d'acide citrique employée	Concentrations finales C en normale	Logarithme des concen- trations finales
Charbon I :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 N	0,0865 N	—1,0629
	»	— 0,05 N	0,038 N	—1,4202
	»	— 0,02 N	0,0114 N	—1,9431
	»	— 0,014 N	0,0065 N	—2,1879
Charbon II :	»	— 0,01 N	0,00378 N	—2,4225
	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 N	0,0795 N	—1,0996
	»	— 0,02 N	0,010 N	—2,
	»	— 0,01 N	0,00351 N	—2,4546
Charbon III :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 N	0,089 N	—1,0526
	»	— 0,02 N	0,0119 N	—1,9244
	»	— 0,01 N	0,0036 N	—2,4437
	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 N	0,095 N	—1,0228
Charbon IV :	»	— 0,02 N	0,0152 N	—1,8181
	»	— 0,01 N	0,00585 N	—2,2328
	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 N	0,091 N	—1,0409
	»	— 0,02 N	0,0128 N	—1,8927
Charbon V :	»	— 0,01 N	0,00396 N	—2,4023
	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 N	0,09 N	—1,0457
	»	— 0,02 N	0,0142 N	—1,8477
	»	— 0,01 N	0,00567 N	—2,2464
Charbon F :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 N	0,093 N	—1,0315
	»	— 0,02 N	0,0146 N	—1,8356
	»	— 0,01 N	0,00558 N	—2,2533
	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 N	0,094 N	—1,0268
Charbon G :	»	— 0,02 N	0,0162 N	—1,7904
	»	— 0,01 N	0,00711 N	—2,1481
	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 N	0,099 N	—1,0268
	»	— 0,02 N	0,0162 N	—1,7904
Charbon H : (noir animal)	»	— 0,01 N	0,00711 N	—2,1481
	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 N	0,099 N	—1,0268
	»	— 0,02 N	0,0162 N	—1,7904
	»	— 0,01 N	0,00711 N	—2,1481
Charbon A : — B : — C : — D : — E :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 N	0,099 N	—1,0268
	»	— 0,02 N	0,0162 N	—1,7904
	»	— 0,01 N	0,00711 N	—2,1481
	»	— 0,02 N	0,0162 N	—1,7904

ADSORPTION DE L'ACIDE CITRIQUE

m en mgr par gram- me de charbon sec	x/m en milli équivalents par gr. de charbon sec	Logarithmes de x/m (en milli équi- valents)	Constantes	
			β	$\frac{1}{p}$
203	2,9	0,46240	5,75	0,267
175	2,5	0,39794		
123,2	1,76	0,24551		
105	1,5	0,17609		
88,4	1,264	0,10175	11,83	0,388
301	4,3	0,63347		
142	2,042	0,31006		
92,2	1,318	0,11992		
168	2,4	0,38021	3,86	0,194
116,2	1,66	0,22011		
91	1,3	0,11394		
84	1,2	0,07912		
70	1	0	1,67	0,128
59,5	0,85	-0,07058		
140	2	0,30103		
103,6	1,48	0,17026		
85,9	1,228	0,08920	2,89	0,157
154	2,2	0,34242		
84	1,2	0,07918		
62	0,886	-0,05257		
112	1,6	0,20412	2,624	0,204
78,4	1,12	0,04922		
63,2	0,904	-0,04383		
98	1,4	0,14613		
56	0,8	-0,09691	3,12	0,33
41,8	0,598	-0,2233		
14				
14				
14				
28				
56				

Adsorption de l'Acide citrique

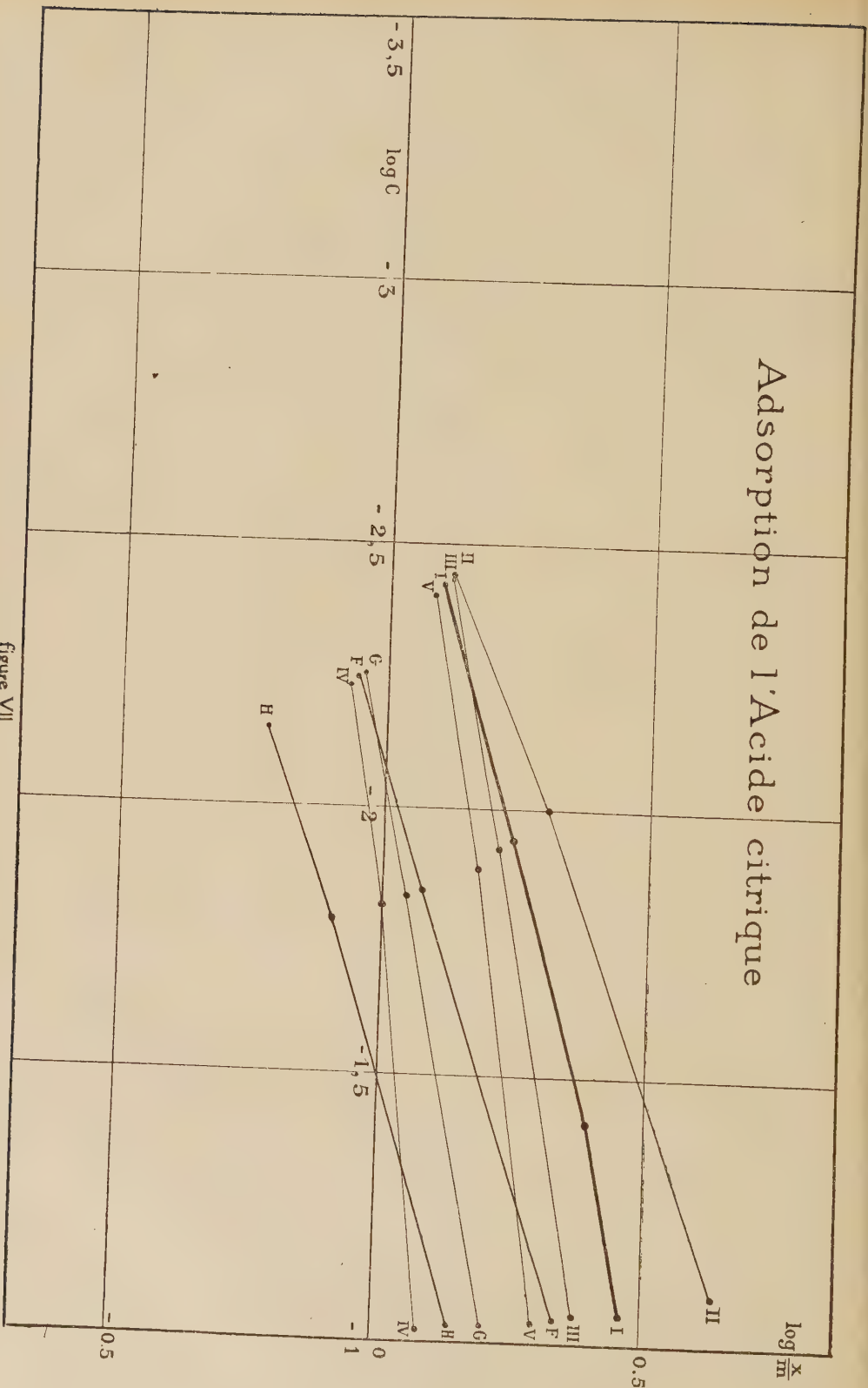
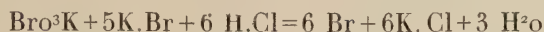


figure VII

6. Adsorption du phénol.

Pour doser le phénol nous avons employé la méthode au bromate de potassium, préconisée par Luce (47) et dont voici le principe : Si, dans une solution de phénol, on introduit, en présence de bromure de potassium et d'acide chlorhydrique en excès, un volume déterminé d'une solution titrée de bromate de potassium on produit du brome libre suivant l'équation :



En présence du phénol, le brome libre donne naissance à du tribromo-phénol et à de l'acide bromhydrique. Il suffit de déterminer la quantité de brome qui n'a pas réagi. Pour cela on ajoute au liquide un excès d'iodure de potassium, le brome resté libre libère une quantité équimoléculaire d'iode que l'on dose par l'hyposulfite de soude.

Le mode opératoire suivi a été le suivant : 5 cc., 10 cc. ou 20 cc. de la solution phénolée (suivant les dilutions utilisées) sont additionnés dans tous les cas, successivement de 10 cc. de solution de bromure de potassium au tiers, de 30 cc. d'alcool à 95°, de 5 cc. de solution décimale de bromate de potassium, de 10 cc. d'acide chlorhydrique au dixième puis, après deux minutes, de 10 cc. de solution d'iodure de potassium au dixième. L'iode, libéré quantitativement par le brome qui n'a pas réagi, est dosé au moyen de l'hyposulfite de soude en solution N/10.

Dans le tableau XII, les valeurs de x/m ont été calculées en milli-molécules, les concentrations étant elles-mêmes rapportées à une solution contenant une molécule de phénol par litre.

Comme dans le cas précédent, les charbons végétaux A, B, C, D, E se sont montrés d'un pouvoir adsorbant très peu élevé. Par contre, les autres charbons étudiés permettent de constater que la règle de Freundlich s'applique d'une façon très satisfaisante à l'adsorption du phénol (fig. VIII).

(47) LUCE, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. 27, p. 489, 1917.

TABLEAU XII

	Quantité de charbon employée	Quantité de solution de phénol employée	Concentrations finales C en molécule	Logarithmes des concentrations finales
Charbon I :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 M	0,081 M	—1,09151
	»	— 0,05 M	0,035 M	—1,456
	»	— 0,0198 M	0,0098 M	—2,00877
	»	— 0,0176 M	0,00666 M	—2,1765
	»	— 0,0098 M	0,0026 M	—2,58503
Charbon II :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 M	0,075 M	—1,12494
	»	— 0,0198 M	0,0056 M	—2,25181
	»	— 0,0098 M	0,00096 M	—3,01773
Charbon III :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 M	0,084 M	—1,07572
	»	— 0,0198 M	0,0075 M	—2,12494
	»	— 0,0098 M	0,001 M	—3
Charbon IV :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 M	0,092 M	—1,03621
	»	— 0,0198 M	0,0151 M	—1,82102
	»	— 0,0098 M	0,0058 M	—2,23657
Charbon V :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 M	0,0897 M	—1,04721
	»	— 0,0198 M	0,0117 M	—1,93181
	»	— 0,0098 M	0,0032 M	—2,49485
Charbon F :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 M	0,084 M	—1,07572
	»	— 0,0198 M	0,0112 M	—1,95078
	»	— 0,0098 M	0,0038 M	—2,42022
Charbon G :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 M	0,09 M	—1,04576
	»	— 0,0198 M	0,0128 M	—1,89279
	»	— 0,0098 M	0,0036 M	—2,44370
Charbon H : (noir animal)	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 M	0,089 M	—1,05061
	»	— 0,0198 M	0,0136 M	—1,86646
	»	— 0,0098 M	0,0057 M	—2,24413
Charbon A :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 M		
— B :	»	— —		
— C :	»	— —		
— D :	»	— —		
— E :	»	— —		

ADSORPTION DU PHENOL

x/m en mgr. par gram- me de charbon sec	x/m en milli molécules par gr. de charbon sec	Logarithmes de x/m (en milli molécules)	Constantes	
			β	$\frac{1}{p}$
352,6	3,64	0,56110	7,11	0,272
281,8	2,99	0,475		
188,5	2	0,30103		
166	1,77	0,24797		
135,1	1,43	0,15534	9,12	0,232
462,2	4,91	0,69108		
267,4	2,84	0,45332		
167	1,78	0,25042		
310	3,29	0,51720	4,78	0,141
235,7	2,5	0,39794		
165,5	1,76	0,24551		
127,7	1,35	0,13033		
88,3	0,939	-0,02733	2,09	0,188
75,9	0,8	-0,09691		
206,7	2,19	0,34044	3,16	0,152
151,9	1,6	0,20412		
124,4	1,32	0,12057		
310	3,29	0,51720	7,14	0,318
161,4	1,718	0,23506		
113,8	1,21	0,08279		
170,3	1,81	0,25768	2,40	0,115
139,6	1,48	0,17026		
116,9	1,24	0,09342		
212,9	2,26	0,35411	5,64	0,373
117,1	1,14	0,06		
77,1	0,82	-0,08619		
55				
55				
60				
43				
55				

Adsorption du Phénol

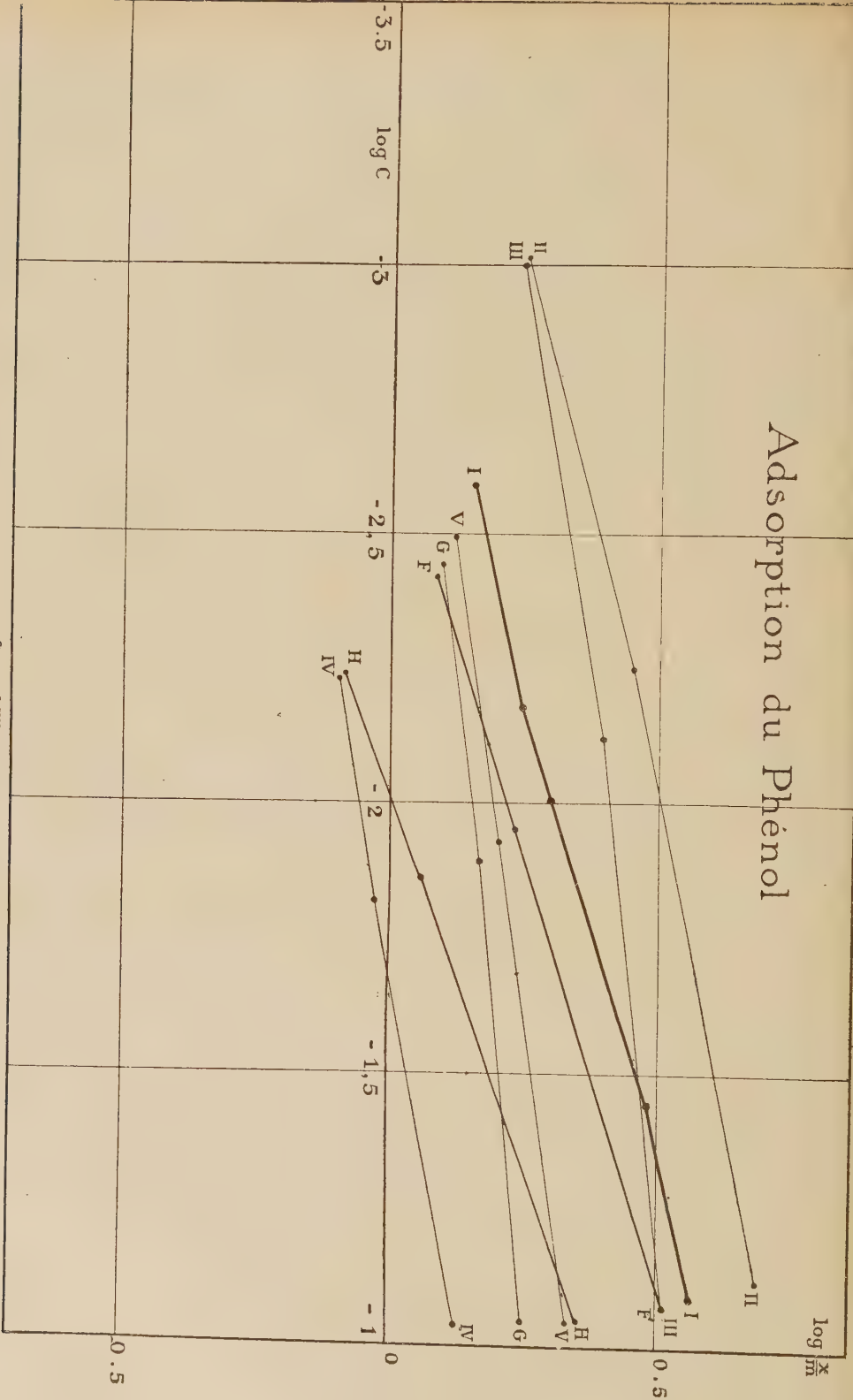


figure VIII

7. *Adsorption de la résorcine.*

Les quantités de résorcine adsorbées par les différents charbons ont été déterminées par une méthode en tous points semblable à celle employée pour le phénol, mais, dans ce cas, les solutions de résorcine ont été préparées en tenant compte de ce fait que la résorcine possède dans sa molécule deux groupements phénol. Aussi, dans le tableau XIII, avons-nous exprimé les valeurs de x/m en milli-demi-molécules et les concentrations en demi-molécules.

Les remarques faites pour le phénol s'appliquent d'une façon identique au cas de la résorcine. Il y a lieu de constater que l'ordre de classement observé pour le phénol est le même pour la résorcine (fig. IX).

TABLEAU XIII

	Quantité de charbon employée	Quantité de solution de résorcine employée	Concentrations finales C en demi molécule	Logarithmes des concentrations finales
Charbon I :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,098 M/2	0,075 M/2	—1,12494
	»	— 0,05 M/2	0,03 M/2	—1,52288
	»	— 0,0195 M/2	0,006 M/2	—2,22185
	»	— 0,0132 M/2	0,00317 M/2	—2,49894
	»	— 0,0097 M/2	0,00109 M/2	—2,96658
Charbon II :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,098 M/2	0,067 M/2	—1,17393
	»	— 0,0195 M/2	0,0033 M/2	—2,43149
	»	— 0,0097 M/2	0,0003 M/2	—3,52288
Charbon III :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,098 M/2	0,076 M/2	—1,11919
	»	— 0,0195 M/2	0,0051 M/2	—2,29243
	»	— 0,0097 M/2	0,0003 M/2	—3,52288
Charbon IV :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,098 M/2	0,09 M/2	—1,04576
	»	— 0,0195 M/2	0,0131 M/2	—1,88273
	»	— 0,0097 M/2	0,0042 M/2	—2,37675
Charbon V :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,098 M/2	0,084 M/2	—1,07572
	»	— 0,0195 M/2	0,008 M/2	—2,09691
	»	— 0,0097 M/2	0,0011 M/2	—2,95861
Charbon F :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,098 M/2	0,0798 M/2	—1,098
	»	— 0,0195 M/2	0,0087 M/2	—2,06048
	»	— 0,0097 M/2	0,0024 M/2	—2,61979
Charbon G :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,098 M/2	0,086 M/2	—1,0655
	»	— 0,0195 M/2	0,0095 M/2	—2,02228
	»	— 0,0097 M/2	0,002 M/2	—2,69897
Charbon H : (noir animal)	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,098 M/2	0,084 M/2	—1,07572
	»	— 0,0195 M/2	0,0108 M/2	—1,96658
	»	— 0,0097 M/2	0,0033 M/2	—2,48149
Charbon A :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,098 M/2		
— B :	»	— —		
— C :	»	— —		
— D :	»	— —		
— E :	»	— —		

ADSORPTION DE LA RESORCINE

m en mgr. par gme de charbon sec	x/m en milli demi molécules par gr. de charbon sec	Logarithmes de x/m (en milli molécules)	Constantes	
			β	$\frac{1}{p}$
249	4,52	0,65514	8,24	0,225
216	3,92	0,59389		
147,8	2,68	0,42813		
126,4	2,3	0,36173		
95,5	1,738	0,24005	11,49	0,224
344,8	6,25	0,79657		
177,9	3,236	0,51001		
104,1	1,89	0,27646		
238,4	4,33	0,63649	6,23	0,149
158,4	2,88	0,46		
104,1	1,89	0,27646		
88,8	1,61	0,20683		
71,1	1,29	0,11059	2,19	0,126
60,1	1,09	0,03743		
160	2,9	0,46240		
126,3	2,27	0,35603		
95,1	1,73	0,23805	3,99	0,121
206	3,74	0,57287		
119,2	2,16	0,33445		
80,9	1,47	0,16732		
134,6	2,44	0,38739	7,245	0,259
110,4	2	0,30103		
84,5	1,53	0,18469		
156,2	2,84	0,45332		
96,2	1,75	0,24304	3,38	0,121
70,3	1,27	0,10380		
14				
14				
21				
14				
14				

Adsorption de la Résorcine

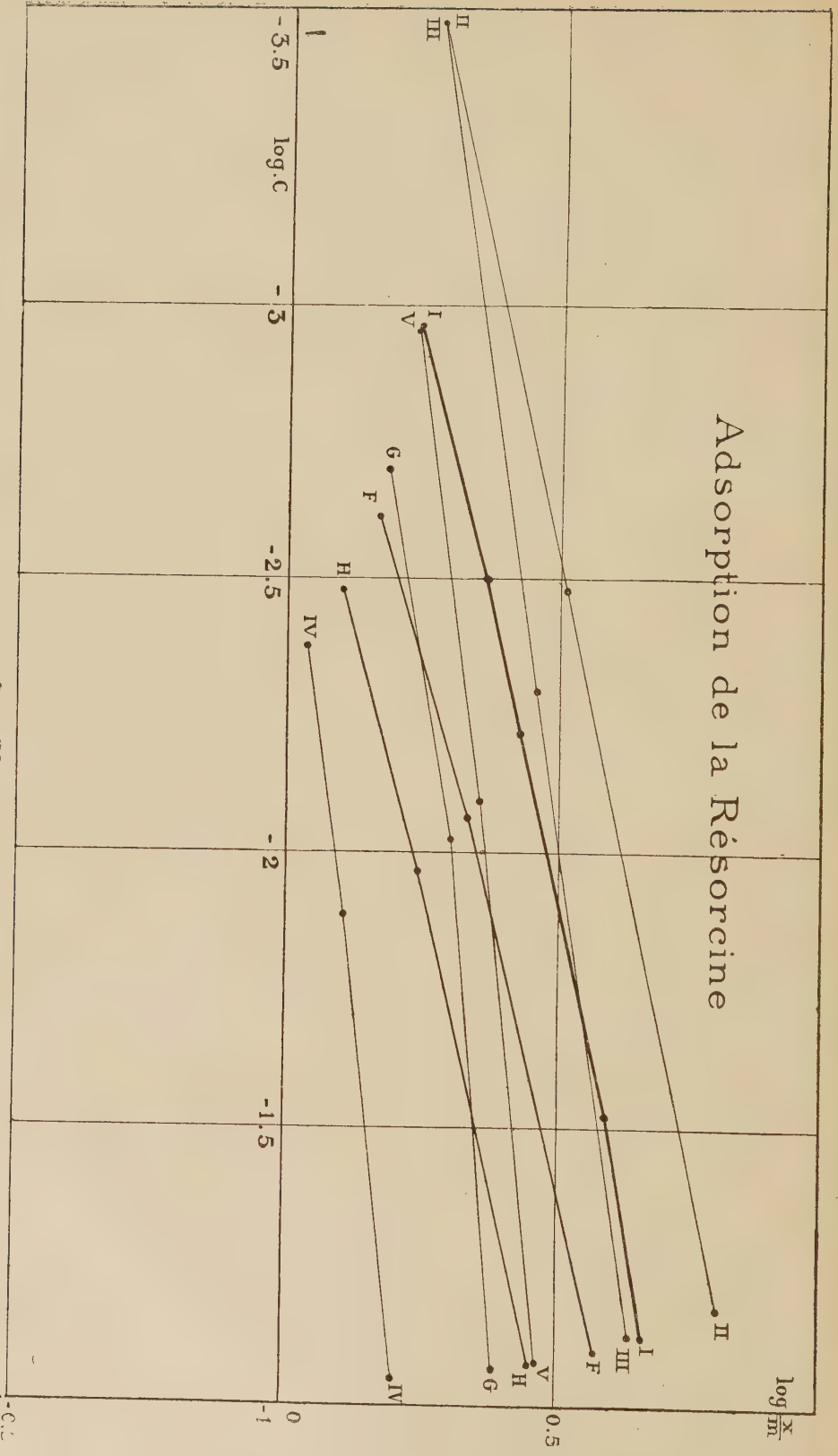


figure IX

8. Adsorption de l'antipyrine.

Le procédé de dosage utilisé dans le cas de l'antipyrine a été le suivant : 5 cc. du filtrat sont additionnés de 1 gramme de bicarbonate de potassium puis de 20 cc. de solution d'iode (N/10, N/50, N/100 suivant le titre de la solution primitive). Après une heure de contact, la liqueur est acidulée par 1 cc. d'acide acétique puis additionnée de 10 cc. de chloroforme pour dissocier la combinaison d'iode et d'iodo-antipyrine et faciliter le titrage de l'excès de l'iode par l'hyposulfite de sodium en solution N/10, N/50 ou N/100. Cette méthode de dosage est celle inscrite au nouveau Supplément du *Codex* (p. 61-1926) et n'est autre que celle de M. Bougault (48).

Dans le tableau XIV, les concentrations ont été exprimées comparativement à une solution d'antipyrine contenant une molécule par litre et les valeurs de x/m calculées en millimolécules.

Alors que pour les substances précédemment envisagées, l'adsorption a toujours été positive, quoique très faible pour les charbons végétaux officinaux du commerce, on remarque que pour l'antipyrine elle devient nulle dans le cas non seulement de ces charbons mais aussi du charbon IV qui possède cependant une adsorption notable vis-à-vis des corps étudiés antérieurement. Elle n'apparaît vraiment comme importante que pour les charbons activés par imprégnation chimique avant calcination.

Il semble que cette constatation puisse permettre de considérer l'antipyrine comme étant susceptible de fournir une indication sur le mode de préparation d'un charbon et également sur les dimensions relatives de ses pores.

En tout cas, l'adsorption de l'antipyrine est bien en accord avec la règle de Freundlich ainsi que l'expriment les courbes ci-jointes (fig. X) établies pour les charbons I, II, III, V, F, G, H.

(48) BOUGAULT, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. 15, p. 337, 1917.

TABLEAU XIV

	Quantité de charbon employée	Quantité de solution d'antipyrine employée	Concentrations finales C en molécule	Logarithmes des concentrations finales
Charbon I :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 M	0,091 M	—1,04096
	»	— 0,05 M	0,042 M	—1,37675
	»	— 0,02 M	0,013 M	—1,88606
	»	— 0,0132 M	0,00891 M	—2,05012
	»	— 0,01 M	0,0041 M	—2,38732
Charbon II :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 M	0,088 M	—1,05552
	»	— 0,02 M	0,0108 M	—1,96658
	»	— 0,01 M	0,0029 M	—2,5376
Charbon III :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 M	0,095 M	—1,02228
	»	— 0,02 M	0,0158 M	—1,80134
	»	— 0,01 M	0,0064 M	—2,19382
Charbon V :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 M	0,097 M	—1,01323
	»	— 0,02 M	0,0174 M	—1,75945
	»	— 0,01 M	0,0076 M	—2,11919
Charbon F :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 M	0,093 M	—1,03621
	»	— 0,02 M	0,0152 M	—1,81816
	»	— 0,01 M	0,006 M	—2,22185
Charbon G :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 M	0,0975 M	—1,011
	»	— 0,02 M	0,0175 M	—1,75696
	»	— 0,01 M	0,00775 M	—2,1107
Charbon H : (noir animal)	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 M	0,096 M	—1,01773
	»	— 0,02 M	0,0176 M	—1,75449
	»	— 0,01 M	0,0081 M	—2,09151
Charbon IV :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,1 M	0,1 M	
Charbon A :	»	— —	» »	
— B :	»	— —	» »	
— C :	»	— —	» »	
— D :	»	— —	» »	
— E :	»	— —	» »	

ADSORPTION DE L'ANTIPYRINE

[illegible]

Adsorption de l'Antipyrine

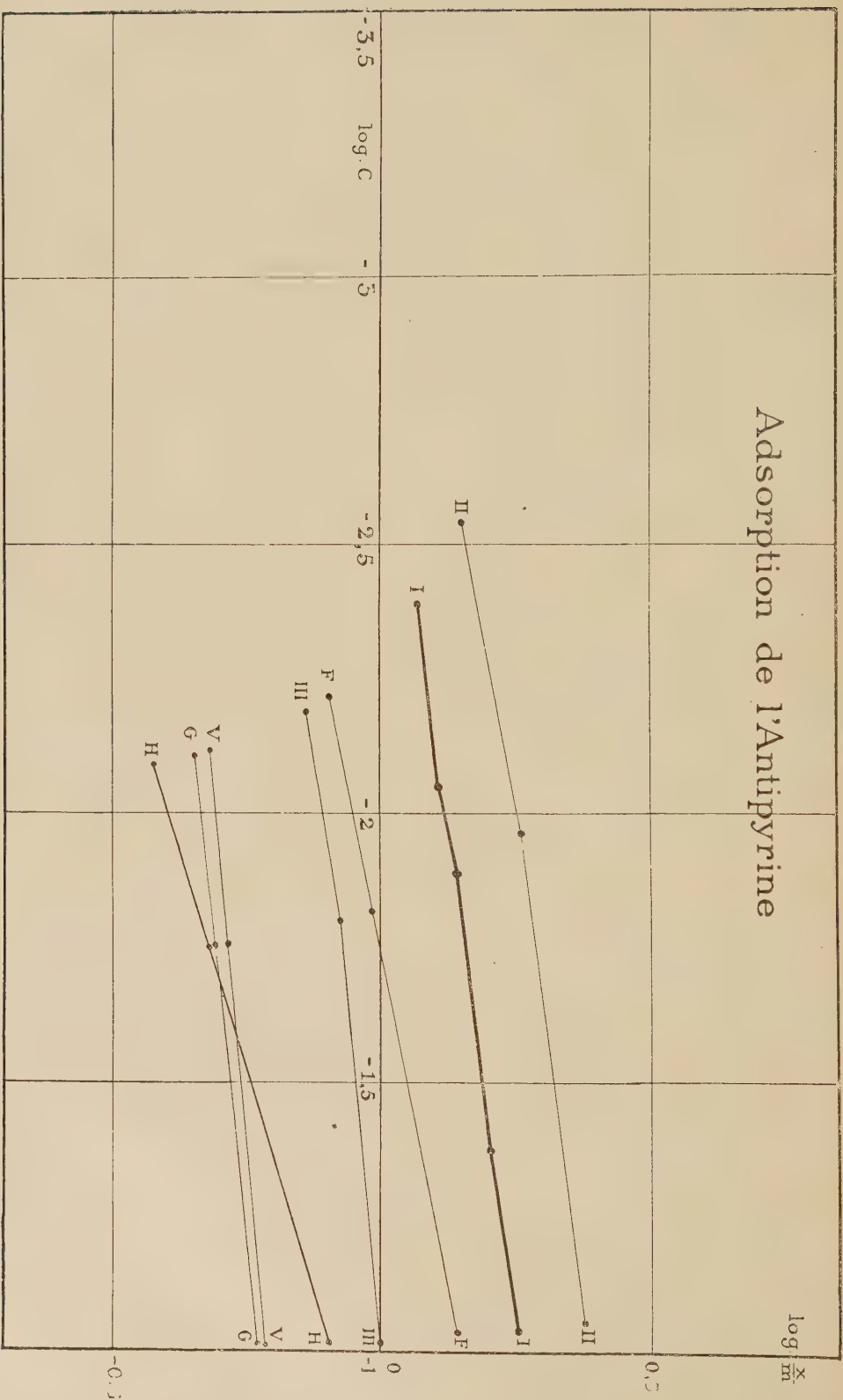


figure X

9. *Adsorption du pyramidon.*

Nous avons effectué le dosage du pyramidon d'après la méthode inscrite au Codex de 1908 et fondée sur ce que le pyramidon se comporte comme une base monoacide en présence de l'hélianthine. A cet effet, 10 cc. de solution sont additionnés d'une goutte de soluté d'hélianthine au centième puis titrés avec une solution d'acide sulfurique N/10, N/50 ou N/100 suivant les concentrations des liqueurs primitives utilisées.

L'examen du tableau XV permet de remarquer que les charbons végétaux officinaux du commerce ont montré, comme dans le cas précédent de l'antipyrine, une adsorption nulle vis-à-vis du pyramidon. Par contre, le charbon IV présente un coefficient d'adsorption suffisant pour qu'il ait été possible d'en construire la courbe.

Les graphiques (fig. XI), représentatifs des résultats de nos déterminations, sont bien en accord avec la règle formulée par Freundlich.

TABLEAU XV

	Quantité de charbon employée	Quantité de solution de pyramidon employée	Concentrations finales C en molécule	Logarithmes des concentrations finales
Charbon I :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,099 M	0,088 M	—1,05552
	»	— 0,0464 M	0,0364 M	—1,4389
	»	— 0,0192 M	0,0092 M	—2,03621
	»	— 0,012 M	0,0046 M	—2,33724
	»	— 0,0096 M	0,0026 M	—2,58503
Charbon II :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,099 M	0,08 M	—1,09691
	»	— 0,0192 M	0,0064 M	—2,19382
	»	— 0,0096 M	0,0014 M	—2,85387
Charbon III :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,099 M	0,094 M	—1,02687
	»	— 0,0192 M	0,0138 M	—1,86012
	»	— 0,0096 M	0,0054 M	—2,26761
Charbon IV :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,099 M	0,0965 M	—1,01547
	»	— 0,0192 M	0,0174 M	—1,75945
	»	— 0,0096 M	0,008 M	—2,08092
Charbon V :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,099 M	0,0945 M	—1,02457
	»	— 0,0192 M	0,01522 M	—1,81816
	»	— 0,0096 M	0,0068 M	—2,16749
Charbon F :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,099 M	0,0911 M	—1,04048
	»	— 0,0192 M	0,0106 M	—1,97469
	»	— 0,0096 M	0,0035 M	—2,45593
Charbon G :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,099 M	0,0955 M	—1,02
	»	— 0,0192 M	0,0162 M	—1,79048
	»	— 0,0096 M	0,0075 M	—2,12494
Charbon H : (noir animal)	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,099 M	0,093 M	—1,03152
	»	— 0,0192 M	0,0134 M	—1,8729
	»	— 0,0096 M	0,0057 M	—2,24413
Charbon A :	0,25	50 cm ³ de sol. à 0,099 M	0,099 M	
— B :	»	— —	» »	
— C :	»	— —	» »	
— D :	»	— —	» »	
— E :	»	— —	» »	

ADSORPTION DU PYRAMIDON

x/m en mgr. par gramme de charbon sec	x/m en milli molécules par gr. de charbon sec	Logarithmes de x/m (en milli molécules)	Constantes	
			β	$\frac{1}{P}$
508,2	2,2	0,34242	2,99	0,129
462	2	0,30103		
372,5	1,61	0,20683		
341,8	1,48	0,17026		
323,4	1,4	0,14613		
646,8	2,8	0,44716	3,98	0,13
476,9	2,06	0,31387		
378,8	1,64	0,21484		
231	1	0	1,14	0,061
202,8	0,877	-0,057		
194	0,84	-0,07572		
115,5	0,5	-0,30103	0,93	0,268
69	0,3	-0,52288		
60	0,26	-0,58503		
207,9	0,9	-0,04576	1,37	0,16
148,9	0,645	-0,19657		
129,3	0,56	-0,25181		
366,1	1,585	0,20003	1,90	0,079
318,7	1,37	0,13672		
280,8	1,22	0,08636		
161,7	0,7	-0,1549	1,14	0,206
115,7	0,5	-0,3		
97	0,4	-0,37675		
277,2	1,2	0,07918	1,77	0,157
215,4	0,932	-0,03058		
180,1	0,78	-0,1071		
0				
0				
0				
0				
0				

Adsorption du Pyramidon

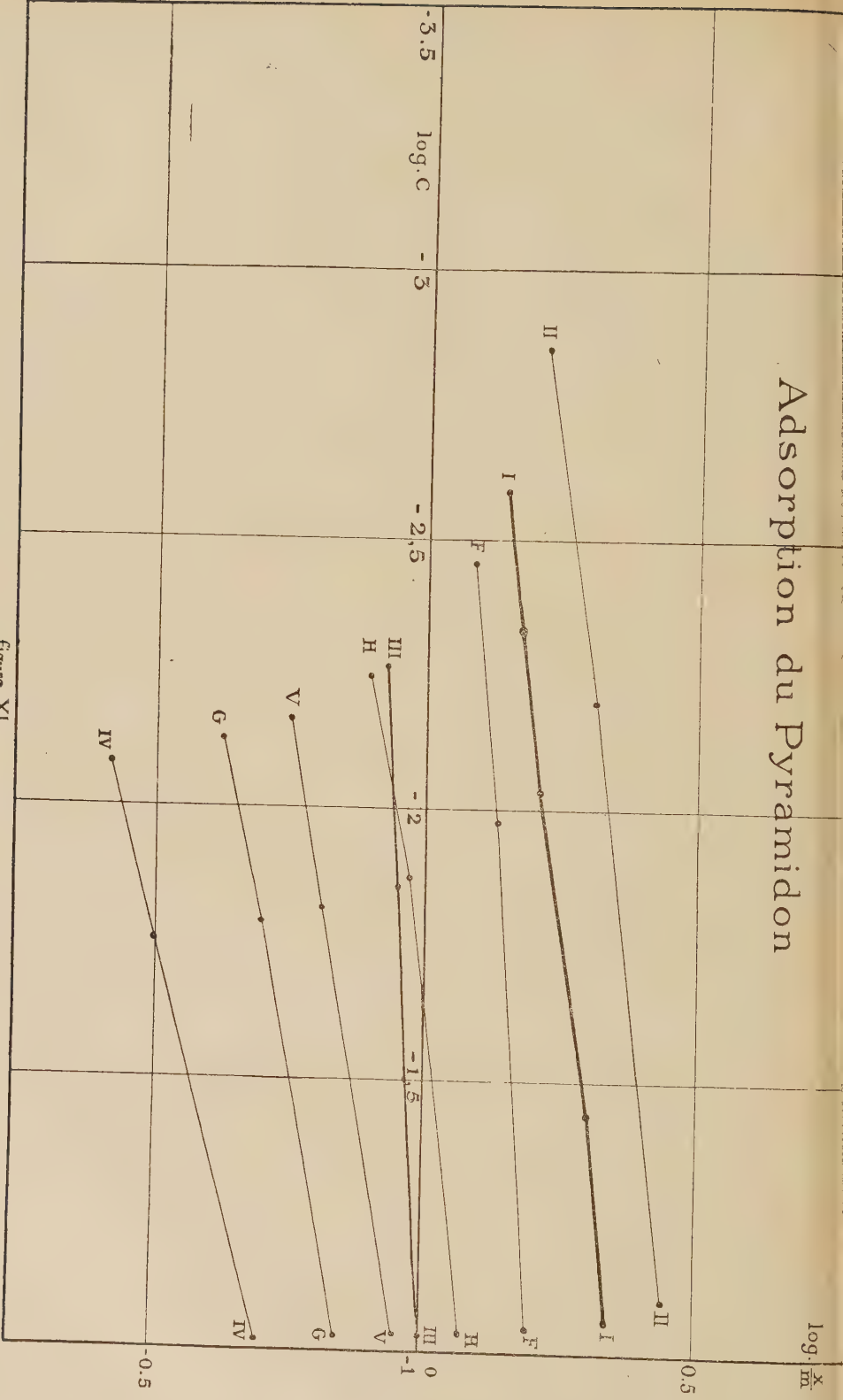


figure XI

De l'ensemble des déterminations que nous avons effectuées, il résulte que l'adsorption de l'iode et de l'acide lactique n'est pas régie par la formule proposée par Freundlich. Par contre, les autres substances étudiées sont parfaitement en accord avec cette règle.

On remarque de plus que les charbons végétaux officinaux du commerce possèdent, d'une façon générale, un pouvoir adsorbant très faible et même nul dans le cas de l'antipyrine et du pyramidon alors qu'au contraire le noir animal lavé officinal H a toujours montré une adsorption suffisante pour permettre d'en donner pratiquement la représentation graphique.

En outre, il y a lieu de constater que les charbons végétaux activés soit par la chaleur seule soit par imprégnation chimique se sont montrés, en général, d'une valeur adsorbante remarquablement élevée, fait qui est mis en lumière, pour les différents charbons, par l'examen comparatif des courbes représentatives d'adsorption ainsi que par celui des coefficients β et $1/p$.

Cependant il n'est pas toujours possible d'obtenir un classement absolu de la valeur des charbons dans toute l'étendue des concentrations. En effet, $1/p$ donnant l'inclinaison de la courbe sur l'axe des abscisses, plus cette constante est petite plus la droite se rapproche de l'horizontale et, par là même, plus le charbon est doué d'un haut pouvoir adsorbant en solutions diluées; par ailleurs, plus le coefficient β est élevé plus ce pouvoir est grand en solutions concentrées. Aussi, il n'est vraiment possible de classer deux charbons considérés que dans le cas où l'ordre de grandeur de leurs coefficients β est respectivement inverse de celui de leurs coefficients $1/p$.

De même, l'examen des courbes logarithmiques d'adsorption ne permet d'obtenir un ordre de classement des charbons que pour le cas où les courbes ont une allure sensiblement parallèle. Au contraire, lorsqu'elles se coupent, et c'est un cas fréquent, on conçoit que la valeur comparative des deux charbons soit inversée suivant que le logarithme de la concentration finale est placé en deçà du point d'intersection ou au delà.

Il résulte de ce fait que la comparaison des courbes ne permet un classement réel des charbons que pour une même concentration finale.

ABSORPTION DE LA VAPEUR D'EAU

La Pharmacopée française de 1908 donne comme caractère du charbon végétal qu'il peut absorber jusqu'à 12 % de vapeur d'eau. Cependant ce genre de détermination ne paraît pas jusqu'ici avoir retenu suffisamment l'attention. Aussi nous a-t-il semblé qu'en plus des essais précédents, une estimation de l'absorption de la vapeur d'eau, dans des conditions bien définies, pourrait donner des indications utiles sur la valeur d'un charbon.

Nos expériences ont été effectuées à la température de 20° et dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau : 1° sous un vide de 25 mm. de mercure; 2° à la pression ordinaire.

Nos essais ont porté sur un gramme de charbon sec, réduit en poudre et passé au tamis 45. Nous avons constaté que la saturation des charbons était toujours obtenue au bout de quarante-huit heures sous la cloche à vide alors qu'à la pression ordinaire une durée variant de quatre à huit jours était nécessaire pour atteindre cette même limite. Dans le tableau XVI nous donnons le pourcentage, à saturation, de la vapeur d'eau fixée par les charbons secs.

TABLEAU XVI

Pourcentage de la vapeur d'eau fixée, à 20°, à poids constant

Charbon		Sous un vide de 25 ^{mm} mercure		à la pression ordinaire	
			%		%
I		64,6	%	64,5	%
—	II	96,9	»	96,4	»
—	III	34,4	»	34,4	»
—	IV	20,6	»	20,5	»
—	V	32,4	»	32,4	»
—	A	11,3	»	11,2	»
—	B	13,9	»	13,6	»
—	C	11,2	»	10,9	»
—	D	22,1	»	21,7	»
—	E	21,9	»	20,6	»
—	F	52,9	»	52,1	»
—	G	22,7	»	22,4	»
—	H	58	»	57,9	»
(Noir animal lavé)					

On constate que la quantité de vapeur d'eau, retenue à saturation, est sensiblement la même dans le vide qu'à la pression ordinaire.

On remarque de plus que les charbons végétaux, vendus comme officinaux, absorbent, comme l'indique le Codex, environ 12 % de vapeur d'eau alors que le noir animal lavé en retient jusqu'à 58 %. Quant aux divers charbons activés, ils en fixent une quantité variant de 20 à 96 % suivant les cas.

De même que pour l'adsorption des substances en solution aqueuse, ces grandes différences d'absorption paraissent être liées, semble-t-il, aux dimensions plus ou moins grandes des pores internes des charbons.

Cette détermination facile, bien que d'un ordre d'idées tout différent de celui précédemment envisagé, mérite de retenir l'attention car elle semble pouvoir donner une indication utile sur le volume interne des charbons.

CHAPITRE IV

POSSIBILITÉ D'ÉVALUER LE POUVOIR ADSORBANT DES CHARBONS EN RECHERCHANT LA QUANTITÉ NÉCESSAIRE POUR OBTENIR UNE ADSORPTION SEN- SIBLEMENT TOTALE DES SUBSTANCES EN SOLUTION.

Comme on vient de le voir dans le chapitre précédent, l'application de la règle de Freundlich permet dans certaines limites de comparer le pouvoir adsorbant des charbons vis-à-vis de substances déterminées. Malheureusement cette estimation ne peut être considérée comme d'un usage pratique réel car elle nécessite d'une part des dosages souvent assez longs et compliqués et d'autre part la détermination des constantes β et $1/p$ par la représentation graphique de la courbe d'adsorption.

Aussi avons-nous cherché une méthode plus simple et plus rapide. Dans ce but, nous nous sommes efforcés d'obtenir une adsorption sensiblement totale des substances précédemment choisies et répondant à la règle de Freundlich, en augmentant graduellement, dans des essais différents, la quantité de charbon pour un même volume de solution de concentration arbitrairement fixée. Dans une série d'expériences préliminaires, nous nous sommes rendus compte très rapidement que l'emploi de solutions N/10 et N/50 exigerait pour obtenir ce résultat une quantité par trop considérable de charbon; ce qui rend irréalisable l'utilisation de telles concentrations.

Aussi nous avons adopté, pour tous les essais de ce genre, les conditions d'expériences suivantes : 50 cc. de solution N/100 des corps envisagés ont été agités pendant une demi-

heure dans une série de flacons avec des quantités croissantes de charbon jusqu'à ce qu'on obtienne un liquide qui, après filtration, renferme une quantité de substance inférieure à celle qui peut être caractérisée par une réaction convenablement choisie et de sensibilité connue.

Pour éviter des répétitions inutiles, nous indiquerons tout d'abord, pour chacune des substances utilisées, le réactif employé ainsi que sa limite de sensibilité et nous donnerons à la fin du chapitre les résultats d'ensemble obtenus dans cette série de déterminations.

Bichlorure de mercure:

Le réactif utilisé est l'ammoniaque qui fournit avec le sublimé un précipité blanc dû à la formation de chlorammonure de mercure. La sensibilité de ce réactif a été déterminée en ajoutant 5 gouttes d'ammoniaque à 5 cc. de solution de sublimé de concentration de plus en plus faible jusqu'à disparition de tout louche dans la liqueur.

Les indications ci-dessous montrent que dans ces conditions le mercure peut encore être décelé dans des solutions de bichlorure de mercure N/5.000 : la limite de sensibilité de la réaction est donc voisine de 1/100.000 :

- 5 cc. de solution HgCl_2 N/100 (1 gr. 355 par litre) + 5 gouttes de NH_3 — précipité blanc ;
- 5 cc. de solution HgCl_2 N/1.000 (0 gr. 1355 par litre) + 5 gouttes de NH_3 — louche très net ;
- 5 cc. de solution HgCl_2 N/5.000 (0 gr. 0271 par litre) + 5 gouttes de NH_3 — louche à peine perceptible ;
- 5 cc. de solution HgCl_2 N/10.000 (0 gr. 0135 par litre) + 5 gouttes de NH_3 — aucun louche.

Chloral.

Dans ce cas, nous avons eu recours à la solution de nitrate d'argent ammoniacal préparée, suivant le Codex, en dissolvant 5 grammes d'azotate d'argent, desséché, dans 40 grammes d'eau distillée puis en versant dans ce soluté, goutte à goutte, de l'ammoniaque diluée jusqu'à redissolution presque complète de l'oxyde d'argent précipité.

Le mode opératoire utilisé et la sensibilité de ce réactif sont les suivants : 5 gouttes de nitrate d'argent ammoniacal sont ajoutées à 5 cc. de solution de plus en plus diluée de chloral jusqu'à ce qu'on n'observe plus de réduction visible même après un temps de contact prolongé.

La limite de sensibilité obtenue avec cette réaction correspond à une concentration voisine de $1/100.000$:

- 5 cc. de solution de chloral N/100 (1 gr. 655 par litre) + 5 gouttes de $\text{No}_3 \text{Ag}$ ammoniacal — réduction avec formation de miroir;
- 5 cc. de solution de chloral N/1.000 (0 gr. 1655 par litre) + 5 gouttes de $\text{No}_3 \text{Ag}$ ammoniacal — réduction avec formation de miroir;
- 5 cc. de solution de chloral N/10.000 (0 gr. 01655 par litre) + 5 gouttes de $\text{No}_3 \text{Ag}$ ammoniacal — très légère réduction;
- 5 cc. de solution de chloral N/20.000 (0 gr. 00827 par litre) + 5 gouttes de $\text{No}_3 \text{Ag}$ ammoniacal — aucune réduction apparente.

En opérant sur les filtrats, après action des charbons, il est parfois nécessaire d'ajouter quelques gouttes d'ammoniaque de façon à redissoudre le louche déterminé par des traces de chlorures abandonnés par certains charbons.

Acide citrique.

Pour rechercher la présence de l'acide citrique, nous avons utilisé le réactif au sulfate acide de mercure de Denigès (Hgo : 50 gr., So^4H^2 pur : 200 cc., H^2o : 1.000 cc.) qui, ajouté à une solution d'acide citrique, donne, après ébullition et addition d'un très léger excès de solution de permanganate de potasse, un précipité ou un louche blanc plus ou moins abondant, dû à la formation d'acétone dicarbone.

La sensibilité de cette réaction, déterminée dans les conditions indiquées ci-dessous, est voisine de $1/200.000$:

- 5 cc. de solution d'acide citrique N/100 (0 gr. 7 par litre) + 1 cc. de réactif de Denigès, faire bouillir + 3 gouttes Mno^4K N/10 : coloration disparaît, précipité abondant.
- 5 cc. de solution d'acide citrique N/1000 (0,07 par litre) + 0 cc. 5 de réactif de Denigès, faire bouillir + 1 goutte Mno^4K N/10 : coloration disparaît, trouble.
- 5 cc. de solution d'acide citrique N/10.000 (0 gr. 007 par litre) + 2 gouttes de réactif de Denigès, faire bouillir + 2 gouttes Mno^4K N/100 : coloration disparaît, très léger louche.
- 5 cc. de solution d'acide citrique N/20.000 (0 gr. 0035 par litre) + 1 goutte de réactif de Denigès, faire bouillir + 1 goutte Mno^4K N/100 : aucun louche.

Phénol.

Notre choix s'est porté sur la réaction au formol indiqué par M. Pougnet (49) : 1 cc. de solution de phénol est additionné de 1 cc. d'acide sulfurique pur puis de 2 gouttes de formol. On obtient une coloration rose plus ou moins intense suivant la concentration des solutions utilisées.

Les indications ci-dessous montrent que la sensibilité de cette réaction est voisine de $1/100.000$:

Solution de phénol M/100 (0 gr. 94 par litre) + réaction de Pougnet : coloration rose.

Solution de phénol M/1.000 (0 gr. 094 par litre) + réaction de Pougnet : coloration rose.

Solution de phénol M/5.000 (0 gr. 0188 par litre) + réaction de Pougnet : très légère coloration.

Solution de phénol M/10.000 (0 gr. 0094 par litre) + réaction de Pougnet : aucune coloration.

Résorcine.

La caractérisation de la résorcine a été effectuée d'une façon absolument identique à celle utilisée pour le phénol. La réaction au formol de M. Pougnet nous a ainsi permis de constater que la résorcine peut encore être mise en évidence dans des solutions à $1/5.000$ de demi-molécule, c'est-à-dire contenant 0 gr. 011 de résorcine par litre. La limite de sensibilité de cette réaction correspond donc à une concentration voisine de $1/100.000$.

Antipyrine.

La solution officinale de perchlorure de fer à 26 % a été utilisée pour rechercher la présence de l'antipyrine dans les filtrats. La sensibilité de ce réactif a été déterminée en ajoutant 2 gouttes de perchlorure de fer à 5 cc. de solution de plus en plus diluée d'antipyrine jusqu'à ce que la coloration obtenue soit d'une teinte comparable à celle d'un tube témoin contenant 5 cc. d'eau distillée et 2 gouttes de perchlorure de fer.

(49) PUGNET : B. S. P. : t. 16, p. 143, 1909.

Comme nous l'indiquons ci-dessous, la limite de sensibilité de ce réactif est voisine de $1/100.000$:

- 5 cc. de solution d'antipyrine à $1/100$ de molécule (1 gr. 88 par litre) + 2 gouttes de $\text{Fe}^2 \text{Cl}^6$: coloration rouge sang.
- 5 cc. de solution d'antipyrine à $1/1.000$ de molécule (0 gr. 188 par litre) + 2 gouttes de $\text{Fe}^2 \text{Cl}^6$: coloration rouge.
- 5 cc. de solution d'antipyrine à $1/5.000$ de molécule (0 gr. 0376 par litre) + 2 gouttes de $\text{Fe}^2 \text{Cl}^6$: teinte légèrement rouge.
- 5 cc. de solution d'antipyrine à $1/10.000$ de molécule (0 gr. 0188 par litre) + 2 gouttes de $\text{Fe}^2 \text{Cl}^6$: teinte sensiblement la même que celle du tube témoin.

Pyramidon.

Le tableau suivant permet de constater que l'emploi du perchlorure de fer en solution à 2,6 % donne encore la possibilité de caractériser des traces de pyramidon dans des solutions au $1/10.000$ de molécule, c'est-à-dire contenant 0 gr. 0231 par litre.

La coloration violette obtenue par l'addition de 3 gouttes de perchlorure de fer à 2,6 %, à 5 cc. de solution de pyramidon est rendue plus persistante en ajoutant une goutte d'acide chlorhydrique au dixième. La sensibilité de cette réaction est de l'ordre de $1/100.000$:

- 5 cc. de solution de pyramidon à $1/100$ de molécule (2 gr. 31 par litre) + 1 goutte $\text{HCl } 1/10$ + 3 gouttes de $\text{Fe}^2 \text{Cl}^6$ à 2,6 % : coloration violette.
- 5 cc. de solution de pyramidon à $1/1.000$ de molécule (0 gr. 231 par litre) + 1 goutte $\text{HCl } 1/10$ + 3 gouttes $\text{Fe}^2 \text{Cl}^6$ à 2,6 % : coloration violette.
- 5 cc. de solution de pyramidon à $1/10.000$ de molécule (0 gr. 0231 par litre) + 1 goutte $\text{HCl } 1/10$ + 3 gouttes $\text{Fe}^2 \text{Cl}^6$ à 2,6 % : légère coloration.
- 5 cc. de solution de pyramidon à $1/20.000$ de molécule (0 gr. 0115 par litre) + 1 goutte $\text{HCl } 1/10$ + 3 gouttes $\text{Fe}^2 \text{Cl}^6$ à 2,6 % : aucune coloration.

C'est au moyen de ces réactions effectuées dans des conditions rigoureusement identiques, que nous avons mis en évidence l'adsorption totale des diverses substances en solution. Les quantités des différents charbons nécessaires pour obtenir ce résultat avec chacune des substances envisagées (sublimé, chloral, acide citrique, phénol, résorcine, antipyrine, pyramidon) sont rassemblées dans le tableau XVII.

TABEAU XVII

Quantité, en grammes, de charbon employées pour obtenir une adsorption totale de la substance contenue dans 50 cc. de solution de :

	Sublimé N 100	Chloral N 100	Acide citrique N 100	Phénol M 100	Résorcine 1 de M 100 2	antipyrine M 100	Pyra- midon M 100
Charbon I	1	2,5	1,6	1,2	0,5	0,8	1,2
— II	0,8	1,6	1,2	0,6	0,3	0,6	0,6
— III	0,5	2,4	1,4	0,6	0,4	1	2
— IV	1,2	6,4	7,5	2,6	1,2		5
— V	0,6	3,5	3,5	1,2	0,6	1,2	3
— A	1,7						
— B	2,8						
— C	1,6						
— D	3						
— E	1,35						
— F	1,65	4,3	3,6	2	1	1,1	1,3
— G	0,7	4,5	7	1,4	0,8	1,8	3,8
— H	1,75	8	8	2,6	1,2	4	2,6
(Noir animal)							

N.-B. — L'adsorption totale de l'antipyrine dans le cas du charbon IV et celle de toutes les autres substances, sauf le sublimé dans le cas des charbons A, B, C, D, E, ne peuvent être pratiquement obtenues en raison du pouvoir d'adsorption excessivement faible de ces charbons vis-à-vis de ces substances.

L'examen du tableau précédent montre que les chiffres trouvés sont très variables d'un charbon à l'autre pour une même substance et également très différents pour un même charbon quand on passe d'un corps à un autre.

On remarque de plus que le noir animal lavé a un pouvoir adsorbant plus élevé que celui des charbons végétaux vendus comme officinaux dans le commerce, mais plus faible que celui des charbons activés quelque soit leur mode de préparation, sauf dans les cas de l'adsorption de l'antipyrine pour le charbon IV et du pyramidon pour les charbons IV, V et G.

Cette méthode de détermination d'adsorption totale, d'ordre essentiellement pratique, peut permettre de chiffrer la valeur d'un charbon comparativement à un autre choisi comme unité.

C'est ainsi qu'en prenant, par exemple, le noir animal lavé, comme type étalon, et en désignant par 1 son pouvoir d'adsorption totale, la valeur comparative des charbons sera représentée par le rapport entre la quantité de noir animal employée et celles qu'il est nécessaire d'utiliser pour obtenir le même résultat avec les différents charbons envisagés. On obtient de cette façon les chiffres comparatifs ci-dessous (tableau XVIII) pour les diverses substances choisies :

TABLEAU XVIII

*Valeurs comparatives des différents charbons
par rapport au noir animal lavé (charbon H) pris pour unité.*

	Sublimé	Chloral	Acide citrique	Phénol	Résorcine	Anti- pyrine	Pyra- midon
Charbon I	1,75	3,2	5	2,1	2,4	5	2,1
— II	2,2	5	6,6	4,3	4	6,6	4,3
— III	3,5	3,3	5,6	4,3	3	4	1,3
— IV	1,45	1,2	1,06	1	1		0,52
— V	2,9	2,2	2,2	2,1	2	3,3	0,86
— A	1,03						
— B	0,62						
— C	1,09						
— D	0,58						
— E	1,3						
— F	1,06	1,8	2,1	1,3	1,2	3,6	1,1
— G	2,5	1,7	1,1	1,8	1,5	2,2	0,68
— H	1	1	1	1	1	1	1
(Noir animal)							

On peut constater, d'après ces diverses expériences, que cette méthode donne la possibilité pour chaque substance d'avoir un classement des charbons qui, comme l'indique le tableau XIX, peut être très variable suivant les composés chimiques utilisés.

TABLEAU XIX

*Ordre de classement des charbons
vis-à-vis des substances choisies.*

Sublimé	ch. III — ch. V — ch. G — ch. II — ch. I — ch. IV — ch. E — ch. C — ch. F — ch. A — ch. H — ch. B — ch. D.
Chloral	ch. II — ch. III — ch. I — ch. V — ch. F — ch. G — ch. IV — ch. H.
Acide citrique...	ch. II — ch. III — ch. I — ch. V — ch. F — ch. G — ch. IV — ch. H.
Phénol	ch. II — ch. III — ch. I — ch. V — ch. G — ch. F — ch. IV — ch. H.
Résorcine	ch. II — ch. III — ch. I — ch. V — ch. G — ch. F — ch. H — ch. IV.
Antipyrine	ch. II — ch. I — ch. III — ch. F — ch. V — ch. G — ch. H.
Pyramidon	ch. II — ch. I — ch. F — ch. III — ch. H — ch. V — ch. G — ch. IV.

N.-B. — La valeur des charbons va en décroissant de la gauche vers la droite.

Il nous apparaît donc que le moyen d'estimer le pouvoir adsorbant des charbons, basé sur la recherche de l'adsorption totale des substances indiquées ci-dessus, puisse être retenu en raison de ce fait qu'il est d'une très grande simplicité et qu'il permet d'avoir un ordre de classement des charbons sensiblement identique à celui donné par l'examen des points obtenus sur les courbes d'adsorption pour des concentrations initiales égales à N/100.

De plus, ce procédé présente l'avantage, au point de vue pratique, de pouvoir chiffrer, pour une substance donnée, la valeur d'adsorption totale des charbons par rapport à un autre charbon choisi comme étalon : ce qui ne peut être réalisé par l'application de la règle de Freundlich.

CONCLUSIONS

De l'ensemble de notre travail portant sur un certain nombre d'échantillons de charbons adsorbants, il résulte que :

1° L'adsorption des matières colorantes et des substances en solution aqueuse est identique, pour un charbon donné, quelle que soit la granulation employée; seul, le temps nécessaire pour l'obtention de la limite de saturation varie, il est d'autant plus long que la granulation est plus grossière;

2° L'estimation du pouvoir adsorbant des charbons par l'emploi de solutions de matières colorantes telles que le bleu de méthylène ou le ponceau cristallisé ne paraît pas devoir être retenu en raison du temps d'agitation nécessaire pour obtenir l'état d'équilibre, temps qui, même dans le cas d'une granulation plus petite que 45, exige de dix à vingt-quatre heures suivant les charbons employés;

3° La détermination du pouvoir adsorbant peut être, par contre, réalisée au moyen de substances minérales et organiques convenablement choisies, utilisées en solution aqueuse, en raison de ce fait que l'état d'équilibre est atteint après une demi-heure d'agitation pour les charbons réduits en poudre, passée au tamis 45, quelle que soit la concentration initiale des solutions;

4° Au cours de l'étude de l'adsorption des corps à fonction acide, il nous est apparu que les conclusions de MM. Fromageot et Wurmser, tendant à montrer que l'adsorption des acides organiques augmente avec le nombre des groupements COOH , ne peuvent être généralisées; les résultats obtenus sont en effet très variables suivant les concentrations des solutions envisagées et suivant les charbons employés;

5° Parmi les substances étudiées, il y a lieu de **retenir** les corps suivants dont l'adsorption est la plus intense et dont la méthode de dosage est facile : iode, bichlorure de mercure, chloral, acide lactique, acide citrique, phénol, résorcine, antipyrine, pyramidon. L'adsorption de ces composés suit la règle de Freundlich, sauf dans le cas de l'iode et de l'acide lactique, ainsi que le montre la détermination des courbes logarithmiques d'adsorption obtenues avec les différents charbons utilisés;

6° L'examen de ces courbes prouve qu'il est illusoire de vouloir estimer le pouvoir adsorbant d'un charbon par un seul essai vis-à-vis d'une solution de concentration arbitrairement choisie : l'ordre de classement des charbons étant très variable suivant les substances utilisées et, pour une même substance, suivant les dilutions employées;

7° La méthode basée sur la recherche des quantités de charbon nécessaires pour obtenir une adsorption sensiblement totale des substances en solution, permet d'obtenir rapidement un ordre de classement des charbons ainsi que la comparaison de leur valeur d'adsorption totale vis-à-vis d'un autre charbon pris pour unité;

8° La détermination de l'absorption de la vapeur d'eau, dans des conditions de température définies, permet aussi de donner une indication utile en ce sens qu'elle paraît être fonction du volume interne total des charbons sans présumer de la grosseur des tubes capillaires;

9° Les charbons végétaux vendus comme officinaux dans le commerce ont, en général, un pouvoir adsorbant bien inférieur à celui d'un noir animal lavé officinal;

10° Les charbons végétaux activés, soit par la chaleur, seule, soit par imprégnation chimique, se sont, par contre, montrés d'une valeur adsorbante généralement très supérieure à celle de ce même noir;

11° Il serait donc nécessaire d'introduire, à la Pharmacopée un essai fixant le pouvoir adsorbant d'un charbon végétal officinal qui pourrait être au moins égal à celui d'un noir animal lavé officinal. La détermination des

courbes de Freundlich et le calcul des coefficients β et $1/p$ exigeant des mesures longues et assez délicates, nous donnons la préférence au procédé basé sur le principe d'adsorption totale dans les conditions décrites au cours de notre travail. Cette méthode, essentiellement pratique, est, en effet, d'une application très facile et permet de juger rapidement la valeur d'un charbon vis-à-vis d'un composé déterminé. Comme essai d'adsorption d'un charbon officinal, il suffirait de fixer, pour un volume donné d'une solution N/100 contenant une substance convenablement choisie, la quantité maxima de charbon qu'il serait nécessaire d'utiliser pour obtenir l'adsorption totale de la substance en solution. Parmi les corps étudiés et afin d'éviter de multiplier les essais, le phénol, l'antipyrine et l'acide citrique pourraient être retenus de préférence, en ayant soin toutefois d'employer les charbons préalablement privés de leurs cendres par lavage à l'acide chlorhydrique.

L'estimation du pouvoir adsorbant d'un charbon ayant été le but essentiel de notre travail, il y a lieu de faire remarquer que du point de vue thérapeutique, il n'est nullement démontré qu'un charbon officinal doive posséder un pouvoir adsorbant très élevé, car l'adsorption possible, par trop exagérée, de certaines substances albuminoïdes et en particulier des diastases, pourrait être nuisible à l'organisme.

D'autre part, une réserve doit être également faite en ce qui concerne la teneur qualitative et quantitative en cendres des charbons susceptibles d'être utilisés en thérapeutique : cendres provenant à la fois de la composition primitive du bois employé et des produits plus ou moins nocifs ayant servi à leur préparation.

Il semble donc, après les données établies dans notre travail, que de nouvelles recherches effectuées à ces différents points de vue pourraient être utilement entreprises afin de pouvoir définir un charbon végétal actif, de propriétés bien déterminées et susceptible d'être inscrit à la Pharmacopée.

Vu, bon à imprimer :
Le Président de la Thèse,
P. LEBEAU

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
P. LAPIE.

Vu,
Le Doyen de la Faculté
RADAIS,

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION. — BIBLIOGRAPHIE.....	9
CHAPITRE I ^{er} . — Influence de la granulation sur l'adsorption en fonction du temps :	
1 ^o Vis-à-vis des matières colorantes	
2 ^o Vis-à-vis des substances les plus diverses en solution aqueuse	25
CHAPITRE II. — Recherche des substances les plus particulièrement fixées par un charbon activé, choisi comme type.....	
	33
CHAPITRE III. — Détermination du pouvoir adsorbant des charbons végétaux officinaux, vendus dans le commerce, et de divers charbons activés vis-à-vis des substances choisies et leur comparaison avec le charbon animal purifié officinal, pris comme type. — Vérification de la loi de Freundlich..	
	39
CHAPITRE IV. — Possibilité d'évaluer le pouvoir adsorbant des charbons en en recherchant la quantité nécessaire pour obtenir une adsorption sensiblement totale des substances en solution	
	85
CONCLUSIONS	93
